

**DEGRADACIÓN DE DISRUPTORES ENDOCRINOS TIPO
ALQUIL-PARABENO Y BENZOFENONA MEDIANTE PROCESOS
DE OXIDACIÓN AVANZADA**

HENRY NELSON ZÚÑIGA BENÍTEZ



**DEGRADACIÓN DE DISRUPTORES ENDOCRINOS TIPO ALQUIL-PARABENO Y
BENZOFENONA MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA**

Trabajo de grado para optar al título de Doctor en Ingeniería Ambiental

Por:

HENRY NELSON ZÚÑIGA BENITEZ
E-mail: henry.zuniga@udea.edu.co

Director:

Ph.D. Gustavo Antonio Peñuela.

Grupo Diagnóstico y Control de la Contaminación
GDCON

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería

Doctorado en Ingeniería Ambiental

Medellín

Abril de 2016

CONTENIDO

Lista de figuras	6
Lista de tablas	19
Lista de símbolos y abreviaturas.....	22
RESUMEN	24
AGRADECIMIENTOS	26
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.....	27
1.1. GENERALIDADES.....	27
1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	29
1.3. ANTECEDENTES.....	31
1.3.1. Presencia de contaminantes emergentes en cuerpos hídricos.....	31
1.3.2. Remoción de contaminantes emergentes empleando procesos de oxidación avanzada	37
1.4. OBJETIVOS.....	43
1.4.1. Objetivo general:	44
1.4.2. Objetivos específicos:.....	44
CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO	45
2.1. CONTAMINANTES EMERGENTES	45
2.1.1. Generalidades	45
2.1.2. Clasificación de los contaminantes emergentes	46
2.1.3. Ingreso de contaminantes emergentes al medio ambiente.....	47
2.1.4. Efecto de los contaminantes emergentes sobre la salud de los seres vivos	48
2.2. PRODUCTOS DESTINADOS AL CUIDADO PERSONAL.....	49
2.2.1. Alquil-parabenos	52
2.2.2. Benzofenonas	52
2.3. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA	54
2.3.1. Generalidades	54
2.3.2. Clasificación.....	57
2.3.3. Procesos Fenton y foto-Fenton.....	58
2.3.4. Fotocatálisis heterogénea.....	61
CAPÍTULO III: METODOLOGÍA	64
3.1. MATERIALES Y REACTIVOS	64
3.1.1. Reactivos	64

3.1.2.	Solventes cromatográficos.....	65
3.1.3.	Soluciones para ajustar el pH	65
3.2.	EQUIPOS Y ANÁLISIS	65
3.2.1.	Experimentos de foto-degradación a escala de laboratorio	65
3.2.2.	Cuantificación de los contaminantes orgánicos empleando cromatografía líquida de ultra-alta eficiencia (UHPLC) acoplada a espectrometría de masas en tándem (MS/MS).....	66
3.2.3.	Espectrómetro de masas	68
3.2.4.	Cromatógrafo líquido UHPLC	68
3.2.5.	Condiciones cromatográficas optimizadas	69
3.2.5.	Estudios de mineralización y biodegradabilidad	74
3.2.6.	Identificación de subproductos de degradación empleando cromatografía de gases (GC) acoplada a espectrometría de masas (MS).....	76
3.2.7.	Experimentos a escala piloto empleando colector solar	77
3.3.	DISEÑO EXPERIMENTAL.....	81
CAPÍTULO IV: REMOCIÓN DE DISRUPTORES ENDOCRINOS TIPO ALQUIL-PARABENO Y BENZOFENONA MEDIANTE EL PROCESO FOTO-FENTON		84
4.1.	REMOCIÓN DE COMPUESTOS TIPO ALQUIL-PARABENO	84
4.1.1.	Efecto de la concentración inicial de Fe^{2+} en la degradación de PB.....	84
4.1.2.	Efecto de la concentración inicial de H_2O_2 en la degradación de PB	85
4.1.3.	Optimización de las condiciones de degradación de PB empleando foto-Fenton.....	86
4.1.4.	Degradación de PB empleando las condiciones óptimas	94
4.1.5.	Estudio de los efectos sinérgicos	96
4.1.6.	Efecto de la concentración inicial del sustrato / Cinética de reacción.....	97
4.1.7.	Estudios de mineralización y biodegradabilidad	100
4.1.8.	Evaluación de la degradación de una mezcla de MPB y EPB empleando foto-Fenton a escala de laboratorio	103
4.2.	REMOCIÓN DE COMPUESTOS TIPO BENZOFENONA.....	106
4.2.1.	Efecto de la concentración inicial de Fe^{2+} en la degradación de BP	106
4.2.2.	Efecto de la concentración inicial de H_2O_2 en la degradación de BP	108
4.2.3.	Optimización de las condiciones de degradación de BP empleando foto-Fenton.....	109
4.2.4.	Degradación de BP empleando las condiciones óptimas	118
4.2.5.	Estudio de los efectos sinérgicos	121
4.2.6.	Efecto de la concentración inicial del sustrato / Cinética de reacción.....	122
4.2.7.	Estudios de mineralización y biodegradabilidad	125
4.2.8.	Evaluación de la degradación de una mezcla de benzofenonas empleando foto-Fenton a escala de laboratorio	127

CAPÍTULO V: REMOCIÓN DE DISRUPTORES ENDOCRINOS TIPO ALQUIL-PARABENO Y BENZOFENONA MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA..... 131

5.1.	REMOCIÓN DE COMPUESTOS TIPO ALQUIL-PARABENO	131
5.1.1.	Efecto de la concentración inicial de TiO ₂ en la degradación de PB.....	131
5.1.2.	Efecto del pH de la solución en la degradación de PB.....	133
5.1.3.	Efecto de la concentración inicial de H ₂ O ₂ en la degradación de PB	134
5.1.4.	Optimización de las condiciones de degradación de PB empleando fotocátalisis heterogénea.....	135
5.1.5.	Degradación de PB empleando condiciones óptimas.....	146
5.1.6.	Estudio de los efectos sinérgicos.....	150
5.1.7.	Efecto de la concentración inicial del sustrato / Cinética de reacción.....	151
5.1.8.	Estudios de mineralización y biodegradabilidad.....	156
5.1.9.	Evaluación de la degradación de una mezcla de parabenos empleando fotocátalisis heterogénea a escala de laboratorio.....	158
5.2.	REMOCIÓN DE COMPUESTOS TIPO BENZOFENONA.....	161
5.2.1.	Efecto de la concentración inicial de TiO ₂ en la degradación de BP.....	161
5.2.2.	Efecto del pH de la solución en la degradación de BP.....	164
5.2.3.	Efecto de la concentración inicial de H ₂ O ₂ en la degradación de BP	165
5.2.4.	Optimización de las condiciones de degradación de BP empleando fotocátalisis heterogénea.....	166
5.2.5.	Degradación de BP empleando condiciones óptimas.....	180
5.2.6.	Estudio de los efectos sinérgicos.....	185
5.2.7.	Efecto de la concentración inicial del sustrato / Cinética de reacción.....	186
5.2.8.	Estudios de mineralización y biodegradabilidad.....	194
5.2.9.	Evaluación de la degradación de una mezcla de benzofenonas empleando fotocátalisis heterogénea a escala de laboratorio.....	197

CAPÍTULO VI: IDENTIFICACIÓN DE SUBPRODUCTOS DE DEGRADACIÓN 200

6.1.	SUBPRODUCTOS Y RUTA DE DEGRADACIÓN DE METILPARABENO EMPLEANDO PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.....	200
6.2.	SUBPRODUCTOS Y RUTA DE DEGRADACIÓN DE ETILPARABENO EMPLEANDO PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA	206
6.3.	SUBPRODUCTOS Y RUTA DE DEGRADACIÓN DE BENZOFENONA-1 EMPLEANDO PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.....	212
6.4.	SUBPRODUCTOS Y RUTA DE DEGRADACIÓN DE BENZOFENONA-2 EMPLEANDO PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.....	218
6.5.	SUBPRODUCTOS Y RUTA DE DEGRADACIÓN DE BENZOFENONA-3 EMPLEANDO PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.....	223

CAPÍTULO VII: DEGRADACIÓN DE DISRUPTORES ENDOCRINOS TIPO ALQUIL-PARABENO Y BENZOFENONA MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA A ESCALA PILOTO EMPLEANDO UN COLECTOR SOLAR TIPO CPC	230
7.1. REMOCIÓN DE DISRUPTORES ENDOCRINOS EMPLEANDO EL PROCESO FOTO-FENTON A ESCALA DE PLANTA PILOTO.....	230
7.1.1. Remoción de compuestos tipo alquil-parabeno empleando el proceso foto-Fenton a escala piloto.....	230
7.1.2. Remoción de compuestos tipo benzofenona empleando el proceso foto-Fenton a escala piloto. 237	
7.2. REMOCIÓN DE DISRUPTORES ENDOCRINOS EMPLEANDO FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA A ESCALA DE PLANTA PILOTO	243
7.2.1. Remoción de compuestos tipo alquil-parabeno empleando fotocátalisis heterogénea a escala piloto.....	243
7.2.2. Remoción de compuestos tipo benzofenona empleando fotocátalisis heterogénea a escala piloto.....	247
CAPÍTULO VIII: COMPARACIÓN DE LAS TÉCNICAS APLICADAS.....	254
CAPÍTULO IX: MEJORAS PROPUESTAS AL PROCESO	259
CONCLUSIONES.....	261
PRODUCTOS ASOCIADOS	265
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	267
ANEXOS	278
ANEXO I: DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES EMPLEANDO ULTRASONIDO.....	278

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Fuentes de contaminantes emergentes	29
Figura 2 a. Frecuencia en la detección de CE de acuerdo al grupo de acción y tipo de agua, b. concentración detectada (valor medio)	35
Figura 3 Número de publicaciones científicas sobre POA y tratamiento de contaminantes emergentes. Período Enero 2010-Diciembre 2015.....	39
Figura 4 Número de publicaciones científicas sobre el uso de foto-Fenton en el tratamiento de contaminantes emergentes. Período Enero 2010-Diciembre 2015.....	41
Figura 5 Número de publicaciones científicas sobre el uso de la fotocatalisis heterogénea con TiO ₂ en el tratamiento de contaminantes emergentes. Período Enero 2010-Diciembre 2015	42
Figura 6 Distribución de contaminantes emergentes y sus principales transformaciones en el medio ambiente	48
Figura 7 Fuentes de ingreso de PCP al medio ambiente	51
Figura 8 Estructura química general de un parabeno	52
Figura 9 Estructura química básica de las benzofenonas.	53
Figura 10 Espectro solar	58
Figura 11 Mecanismo de reacción foto-Fenton en la generación de radicales libre hidroxilo.....	61
Figura 12 Mecanismo de reacción fotocatalisis heterogénea empleando dióxido de titanio	63
Figura 13 Equipo Suntest CPS+	66
Figura 14 Diagrama de un espectrómetro de masas en tándem	67
Figura 15 Esquema espectrómetro de masas y sistema UHPLC.....	68
Figura 16 Sistema UHPLC/MS/MS	69
Figura 17 Diagrama de flujo para procesamiento de muestras.	70
Figura 18 Cromatograma para las transiciones de cuantificación y confirmación del MPB.	72
Figura 19 Cromatograma para las transiciones de cuantificación y confirmación del EPB.....	72
Figura 20 Cromatograma para las transiciones de cuantificación y confirmación de BP1.	73
Figura 21 Cromatograma para las transiciones de cuantificación y confirmación de BP2.....	73
Figura 22 Cromatograma para las transiciones de cuantificación y confirmación de BP3.....	74
Figura 23 Sistema GC/MS.	77
Figura 24 Radiación solar incidente en un foto-reactor solar PTC	78
Figura 25 Radiación solar incidente en un foto-reactor solar NCC	79
Figura 26 Radiación solar incidente en un foto-reactor solar CPC	79
Figura 27 Colector solar empleado en este trabajo	80

Figura 28 Gráfico de efectos principales para la remoción de MPB empleando foto-Fenton (concentración inicial del sustrato: 1.0 mg L ⁻¹ , temperatura: 35 +/- 2°C, irradiancia: 350 W m ⁻² , tiempo de reacción: 30 min).....	86
Figura 29 Gráfico de efectos principales para la remoción de EPB empleando foto-Fenton (concentración inicial del sustrato: 1.0 mg L ⁻¹ , temperatura: 35 +/- 2°C, irradiancia: 350 W m ⁻² , tiempo de reacción: 30 min).....	87
Figura 30 Superficie de respuesta y superficie de contorno estimadas para la degradación de MPB empleando foto-Fenton (concentración inicial de contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , temperatura: 35 +/- 2°C, irradiancia: 350 W m ⁻² , tiempo de reacción: 30 minutos).....	89
Figura 31 Superficie de respuesta estimada y superficie de contorno estimadas para la degradación de EPB empleando foto-Fenton (concentración inicial de contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , temperatura: 35 +/- 2°C, irradiancia: 350 W m ⁻² , tiempo de reacción: 30 minutos).....	90
Figura 32 Diagrama de Pareto para la degradación de MPB empleando foto-Fenton (concentración inicial de contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , temperatura: 35 +/- 2°C, irradiancia: 350 W m ⁻² , tiempo de reacción: 30 minutos).....	91
Figura 33 Diagrama de Pareto para la degradación de EPB empleando foto-Fenton (concentración inicial de contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , temperatura: 35 +/- 2°C, irradiancia: 350 W m ⁻² , tiempo de reacción: 30 minutos).....	91
Figura 34 Relación entre los resultados experimentales y aquellos calculados con el modelo polinómico para la remoción de MPB empleando foto-Fenton.....	93
Figura 35 Relación entre los resultados experimentales y aquellos calculados con el modelo polinómico para la remoción de EPB empleando foto-Fenton.....	93
Figura 36 Remoción de MPB bajo condiciones óptimas (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , Fe ²⁺ : 21 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 155.4 mg L ⁻¹ , pH: 3.0, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²)...	95
Figura 37 Remoción de EPB bajo condiciones óptimas (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , Fe ²⁺ : 17.8 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 136 mg L ⁻¹ , pH: 3.0, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²)...	96
Figura 38 Porcentajes de remoción de MPB y EPB empleando foto-Fenton, Fenton y fotólisis.....	97
Figura 39 Efecto de la concentración inicial del contaminante en la degradación de MPB empleando foto-Fenton (pH: 3.0, Fe ²⁺ : 21 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 155.4 mg L ⁻¹ , temperatura: 35 +/- 2°C, irradiancia: 350 W m ⁻²).....	98
Figura 40 Efecto de la concentración inicial del contaminante en la degradación de EPB empleando foto-Fenton (pH: 3.0, Fe ²⁺ : 17.8 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 136 mg L ⁻¹ , temperatura: 35 +/- 2°C, irradiancia: 350 W m ⁻²).....	99
Figura 41 Velocidad inicial de reacción como función de la concentración de cada compuesto (MPB Fe ²⁺ : 21 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 155.4 mg L ⁻¹ , EPB Fe ²⁺ : 17.8 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 136 mg L ⁻¹ ; pH: 3.0, temperatura: 35 +/- 2°C, irradiancia: 350 W m ⁻²).....	99

Figura 42 a. Variación del COT y la razón DBO ₅ /DQO durante el proceso de remoción de MPB empleando foto-Fenton y b. Estado de oxidación promedio durante la reacción (concentración inicial del contaminante: 50.0 mg L ⁻¹ , Fe ²⁺ : 21 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 155.4 mg L ⁻¹ , pH: 3.0, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	102
Figura 43 a. Variación del COT y la razón DBO ₅ /DQO durante el proceso de remoción de EPB empleando foto-Fenton y b. Estado de oxidación promedio durante la reacción (concentración inicial del contaminante: 50.0 mg L ⁻¹ , Fe ²⁺ : 17.8 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 136 mg L ⁻¹ , pH: 3.0, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	103
Figura 44 Degradación de una mezcla de PB empleando el proceso foto-Fenton (concentración inicial de cada contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , Fe ²⁺ : 19.4 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 145.7 mg L ⁻¹ , pH: 3.0, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	104
Figura 45 a. Variación del COT y la razón DBO ₅ /DQO durante el proceso de remoción de una mezcla de PB empleando foto-Fenton y b. Estado de oxidación promedio durante la reacción (concentración inicial de cada contaminante: 50.0 mg L ⁻¹ , Fe ²⁺ : 19.4 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 145.7 mg L ⁻¹ , pH: 3.0, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	105
Figura 46 Gráfico de efectos principales para la remoción de BP1 empleando foto-Fenton (concentración inicial del sustrato: 1.0 mg L ⁻¹ , temperatura: 35 +/- 2 °C, irradiancia: 350 W m ⁻² , tiempo de reacción: 30 min).	107
Figura 47 Gráfico de efectos principales para la remoción de BP2 empleando foto-Fenton (concentración inicial del sustrato: 1.0 mg L ⁻¹ , temperatura: 35 +/- 2 °C, irradiancia: 350 W m ⁻² , tiempo de reacción: 30 min).	107
Figura 48 Gráfico de efectos principales para la remoción de BP3 empleando foto-Fenton (concentración inicial del sustrato: 1.0 mg L ⁻¹ , temperatura: 35 +/- 2 °C, irradiancia: 350 W m ⁻² , tiempo de reacción: 30 min).	108
Figura 49 Superficie de respuesta y superficie de contorno estimadas para la degradación de BP1 empleando foto-Fenton (concentración inicial de contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , temperatura: 35 +/- 2 °C, irradiancia: 350 W m ⁻² , tiempo de reacción: 30 minutos).	111
Figura 50 Superficie de respuesta y superficie de contorno estimadas para la degradación de BP2 empleando foto-Fenton (concentración inicial de contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , temperatura: 35 +/- 2°C, irradiancia: 350 W m ⁻² , tiempo de reacción: 30 minutos).	112
Figura 51 Superficie de respuesta y superficie de contorno estimadas para la degradación de BP3 empleando foto-Fenton (concentración inicial de contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , temperatura: 35 +/- 2°C, irradiancia: 350 W m ⁻² , tiempo de reacción: 30 minutos).	113
Figura 52 Diagrama de Pareto para la degradación de BP1 empleando foto-Fenton (concentración inicial de contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , temperatura: 35 +/- 2°C, irradiancia: 350 W m ⁻² , tiempo de reacción: 30 minutos).	114

Figura 53 Diagrama de Pareto para la degradación de BP2 empleando foto-Fenton (concentración inicial de contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , temperatura: 35 +/- 2°C, irradiancia: 350 W m ⁻² , tiempo de reacción: 30 minutos).....	114
Figura 54 Diagrama de Pareto para la degradación de BP3 empleando foto-Fenton (concentración inicial de contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , temperatura: 35 +/- 2°C, irradiancia: 350 W m ⁻² , tiempo de reacción: 30 minutos).....	115
Figura 55 Relación entre los resultados experimentales y aquellos calculados con el modelo polinómico para la remoción de BP1 empleando foto-Fenton.....	116
Figura 56 Relación entre los resultados experimentales y aquellos calculados con el modelo polinómico para la remoción de BP2 empleando foto-Fenton.....	117
Figura 57 Relación entre los resultados experimentales y aquellos calculados con el modelo polinómico para la remoción de BP3 empleando foto-Fenton.....	117
Figura 58 Remoción de BP1 bajo condiciones óptimas (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , Fe ²⁺ : 164.8 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 3513 mg L ⁻¹ , pH: 3.0, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²)...	119
Figura 59 Remoción de BP2 bajo condiciones óptimas (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , Fe ²⁺ : 152.2 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 3456.8 mg L ⁻¹ , pH: 3.0, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	120
Figura 60 Remoción de BP3 bajo condiciones óptimas (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , Fe ²⁺ : 168.0 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 3449.3 mg L ⁻¹ , pH: 3.0, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	121
Figura 61 Porcentajes de remoción de BP1, BP2 y BP3 empleando foto-Fenton, Fenton y fotólisis.	122
Figura 62 Efecto de la concentración inicial del contaminante en la degradación de BP1 empleando foto-Fenton (pH: 3.0, Fe ²⁺ : 164.8 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 3513 mg L ⁻¹ , temperatura: 35 +/- 2°C, irradiancia: 350 W m ⁻²).....	123
Figura 63 Efecto de la concentración inicial del contaminante en la degradación de BP2 empleando foto-Fenton (pH: 3.0, Fe ²⁺ : 152.2 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 3456.8 mg L ⁻¹ , temperatura: 35 +/- 2°C, irradiancia: 350 W m ⁻²).....	123
Figura 64 Efecto de la concentración inicial del contaminante en la degradación de BP3 empleando foto-Fenton (pH: 3.0, Fe ²⁺ : 168 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 3449.3 mg L ⁻¹ , temperatura: 35 +/- 2°C, irradiancia: 350 W m ⁻²).....	124
Figura 65 Velocidad inicial de reacción como función de la concentración de cada compuesto (BP1 Fe ²⁺ : 164.8 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 3513.0 mg L ⁻¹ , BP2 Fe ²⁺ : 152.2 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 3456.8 mg L ⁻¹ , BP3 Fe ²⁺ : 168.0 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 3449.3 mg L ⁻¹ ; pH: 3.0, temperatura: 35 +/- 2°C, irradiancia: 350 W m ⁻²).....	124
Figura 66 a. Variación del COT y la razón DBO ₅ /DQO durante el proceso de remoción de BP1 empleando foto-Fenton y b. Estado de oxidación promedio durante la reacción (concentración inicial del contaminante: 50.0 mg L ⁻¹ , Fe ²⁺ : 164.8 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 3513.0 mg L ⁻¹ , pH: 3.0, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	125
Figura 67 a. Variación del COT y la razón DBO ₅ /DQO durante el proceso de remoción de BP2 empleando foto-Fenton y b. Estado de oxidación promedio durante la reacción (concentración inicial	

del contaminante: 50.0 mg L ⁻¹ , Fe ²⁺ : 152.2 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 3456.8 mg L ⁻¹ , pH: 3.0, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	126
Figura 68 a. Variación del COT y la razón DBO ₅ /DQO durante el proceso de remoción de BP3 empleando foto-Fenton y b. Estado de oxidación promedio durante la reacción (concentración inicial del contaminante: 50.0 mg L ⁻¹ , Fe ²⁺ : 168.0 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 3449.3 mg L ⁻¹ , pH: 3.0, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	127
Figura 69 Degradación de una mezcla de BP empleando el proceso foto-Fenton (concentración inicial de cada contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , Fe ²⁺ : 161.7 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 3473.0 mg L ⁻¹ , pH: 3.0, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	128
Figura 70 a. Variación del COT y la razón DBO ₅ /DQO durante el proceso de remoción de una mezcla de BP empleando foto-Fenton y b. Estado de oxidación promedio durante la reacción (concentración inicial de cada contaminante: 50.0 mg L ⁻¹ , Fe ²⁺ : 161.7 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 3473.0 mg L ⁻¹ , pH: 3.0, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	130
Figura 71 Gráfico de efectos principales para la remoción de MPB empleando fotocatalisis heterogénea (concentración inicial del sustrato: 1.0 mg L ⁻¹ , temperatura: 35 +/- 2 °C, irradiancia: 350 W m ⁻² , tiempo de reacción: 30 min).	132
Figura 72 Gráfico de efectos principales para la remoción de EPB empleando fotocatalisis heterogénea (concentración inicial del sustrato: 1.0 mg L ⁻¹ , temperatura: 35 +/- 2 °C, irradiancia: 350 W m ⁻² , tiempo de reacción: 30 min).	132
Figura 73 Superficie de respuesta y superficie de contorno estimadas para la degradación de MPB empleando fotocatalisis heterogénea: a. Bajo concentración de H ₂ O ₂ constante, b. Bajo pH constante y c. Bajo concentración de TiO ₂ constante (concentración inicial de contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , temperatura: 35 +/- 2°C, irradiancia: 350 W m ⁻² , tiempo de reacción: 30 minutos).	139
Figura 74 Superficie de respuesta estimada y superficie de contorno estimadas para la degradación de EPB empleando fotocatalisis heterogénea: a. Bajo concentración de H ₂ O ₂ constante, b. Bajo pH constante y c. Bajo concentración de TiO ₂ constante (concentración inicial de contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , temperatura: 35 +/- 2 °C, irradiancia: 350 W m ⁻² , tiempo de reacción: 30 minutos).	142
Figura 75 Diagrama de Pareto para la degradación de MPB empleando fotocatalisis heterogénea (concentración inicial de contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , temperatura: 35 +/- 2 °C, irradiancia: 350 W m ⁻² , tiempo de reacción: 30 minutos).	143
Figura 76 Diagrama de Pareto para la degradación de EPB empleando fotocatalisis heterogénea (concentración inicial de contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , temperatura: 35 +/- 2 °C, irradiancia: 350 W m ⁻² , tiempo de reacción: 30 minutos).	143
Figura 77 Relación entre los resultados experimentales y aquellos calculados con el modelo polinómico para la remoción de MPB empleando fotocatalisis heterogénea.	145
Figura 78 Relación entre los resultados experimentales y aquellos calculados con el modelo polinómico para la remoción de EPB empleando fotocatalisis heterogénea.	145

Figura 79 Remoción de MPB bajo condiciones óptimas empleando fotocatalisis heterogénea (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , TiO ₂ : 1.3 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 145.8 mg L ⁻¹ , pH: 9.0, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	147
Figura 80 Remoción de EPB bajo condiciones óptimas empleando fotocatalisis heterogénea (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , TiO ₂ : 0.95 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 120.7 mg L ⁻¹ , pH: 7.31, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	148
Figura 81 Remoción de MPB bajo la presencia de isopropanol y acetonitrilo (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , TiO ₂ : 1.3 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 145.8 mg L ⁻¹ , pH: 9.0, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	149
Figura 82 Remoción de EPB bajo la presencia de isopropanol y acetonitrilo (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , TiO ₂ : 0.95 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 120.7 mg L ⁻¹ , pH: 7.3, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	150
Figura 83 Porcentajes de remoción de MPB y EPB empleando TiO ₂ /H ₂ O ₂ /Luz, TiO ₂ /Luz y H ₂ O ₂ /Luz.	151
Figura 84 Efecto de la concentración inicial del contaminante en la degradación de MPB empleando fotocatalisis heterogénea (TiO ₂ : 1.3 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 145.8 mg L ⁻¹ , pH: 9.0, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	152
Figura 85 Efecto de la concentración inicial del contaminante en la degradación de EPB empleando fotocatalisis heterogénea (TiO ₂ : 0.95 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 120.8 mg L ⁻¹ , pH: 7.3, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	152
Figura 86 Relación entre 1/C ₀ y 1/r ₀ en la degradación de PB empleando fotocatalisis heterogénea: a. Remoción de MPB (TiO ₂ : 1.3 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 145.8 mg L ⁻¹ , pH: 9.0, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²) y b. Remoción de EPB (TiO ₂ : 0.95 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 120.7 m L ⁻¹ , pH: 7.3, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	153
Figura 87 Relación entre ln(C ₀ /C) y tiempo en la degradación de MPB empleando fotocatalisis heterogénea (TiO ₂ : 1.3 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 145.8 mg L ⁻¹ , pH: 9.0, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	155
Figura 88 Relación entre ln(C ₀ /C) y tiempo en la degradación de EPB empleando fotocatalisis heterogénea (TiO ₂ : 0.95 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 120.7 mg L ⁻¹ , pH: 7.3, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	155
Figura 89 Relación entre k _{aparente} y C ₀ en la degradación de PB empleando fotocatalisis heterogénea: a. Remoción de MPB (TiO ₂ : 1.3 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 145.8 mg L ⁻¹ , pH: 9.0, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²) y b. Remoción de EPB (TiO ₂ : 0.95 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 120.7 mg L ⁻¹ , pH: 7.3, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	156
Figura 90 Variación del COT y la razón DBO ₅ /DQO durante el proceso de remoción de MPB empleando fotocatalisis heterogénea y b. Estado de oxidación promedio durante la reacción	

(concentración inicial del contaminante: 50.0 mg L ⁻¹ , TiO ₂ : 1.3 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 145.8 mg L ⁻¹ , pH: 9.0, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	157
Figura 91 Variación del COT y la razón DBO ₅ /DQO durante el proceso de remoción de EPB empleando fotocátalisis heterogénea y b. Estado de oxidación promedio durante la reacción (concentración inicial del contaminante: 50.0 mg L ⁻¹ , TiO ₂ : 0.95 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 120.7 mg L ⁻¹ , pH: 7.3, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	158
Figura 92 Degradación de una mezcla de PB empleando el proceso fotocátalisis heterogénea (concentración inicial de cada contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , TiO ₂ : 1.1 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 133.3 mg L ⁻¹ , pH: 8.2, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	159
Figura 93 Variación del COT y la razón DBO ₅ /DQO durante el proceso de remoción de una mezcla de PB empleando fotocátalisis heterogénea y b. Estado de oxidación promedio durante la reacción (concentración inicial de cada contaminante: 50.0 mg L ⁻¹ , TiO ₂ : 1.1 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 133.3 mg L ⁻¹ , pH: 8.2, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	161
Figura 94 Gráfico de efectos principales para la remoción de BP1 empleando fotocátalisis heterogénea (concentración inicial del sustrato: 1.0 mg L ⁻¹ , temperatura: 35 +/- 2 °C, irradiancia: 350 W m ⁻² , tiempo de reacción: 30 min).	162
Figura 95 Gráfico de efectos principales para la remoción de BP2 empleando fotocátalisis heterogénea (concentración inicial del sustrato: 1.0 mg L ⁻¹ , temperatura: 35 +/- 2 °C, irradiancia: 350 W m ⁻² , tiempo de reacción: 30 min).	163
Figura 96 Gráfico de efectos principales para la remoción de BP3 empleando fotocátalisis heterogénea (concentración inicial del sustrato: 1.0 mg L ⁻¹ , temperatura: 35 +/- 2 °C, irradiancia: 350 W m ⁻² , tiempo de reacción: 30 min).	163
Figura 97 Superficie de respuesta y superficie de contorno estimadas para la degradación de BP1 empleando fotocátalisis heterogénea: a. Bajo concentración de H ₂ O ₂ constante, b. Bajo pH constante y c. Bajo concentración de TiO ₂ constante (concentración inicial de contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , temperatura: 35 +/- 2°C, irradiancia: 350 W m ⁻² , tiempo de reacción: 30 minutos).	169
Figura 98 Superficie de respuesta y superficie de contorno estimadas para la degradación de BP2 empleando fotocátalisis heterogénea: a. Bajo concentración de H ₂ O ₂ constante, b. Bajo pH constante y c. Bajo concentración de TiO ₂ constante (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , temperatura: 35 +/- 2 °C, irradiancia: 350 W m ⁻² , tiempo de reacción: 30 minutos).	172
Figura 99 Superficie de respuesta y superficie de contorno estimadas para la degradación de BP3 empleando fotocátalisis heterogénea: a. Bajo concentración de H ₂ O ₂ constante, b. Bajo pH constante y c. Bajo concentración de TiO ₂ constante (concentración inicial de contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , temperatura: 35 +/- 2°C, irradiancia: 350 W m ⁻² , tiempo de reacción: 30 minutos).	175
Figura 100 Diagrama de Pareto para la degradación de BP1 empleando fotocátalisis heterogénea (concentración inicial de contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , temperatura: 35 +/- 2°C, irradiancia: 350 W m ⁻² , tiempo de reacción: 30 minutos).	176

Figura 101 Diagrama de Pareto para la degradación de BP2 empleando fotocátalisis heterogénea (concentración inicial de contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , temperatura: 35 +/- 2°C, irradiancia: 350 W m ⁻² , tiempo de reacción: 30 minutos).	177
Figura 102 Diagrama de Pareto para la degradación de BP3 empleando fotocátalisis heterogénea (concentración inicial de contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , temperatura: 35 +/- 2°C, irradiancia: 350 W m ⁻² , tiempo de reacción: 30 minutos).	177
Figura 103 Relación entre los resultados experimentales y aquellos calculados con el modelo polinómico para la remoción de BP1 empleando fotocátalisis heterogénea.	179
Figura 104 Relación entre los resultados experimentales y aquellos calculados con el modelo polinómico para la remoción de BP2 empleando fotocátalisis heterogénea.	179
Figura 105 Relación entre los resultados experimentales y aquellos calculados con el modelo polinómico para la remoción de BP3 empleando fotocátalisis heterogénea.	180
Figura 106 Remoción de BP1 bajo condiciones óptimas empleando fotocátalisis heterogénea (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , TiO ₂ : 1.3 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 130.8 mg L ⁻¹ , pH: 8.5, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	182
Figura 107 Remoción de BP2 bajo condiciones óptimas empleando fotocátalisis heterogénea (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , TiO ₂ : 1.2 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 143.1 mg L ⁻¹ , pH: 8.53, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	182
Figura 108 Remoción de BP3 bajo condiciones óptimas empleando fotocátalisis heterogénea (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , TiO ₂ : 1.2 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 127.4 mg L ⁻¹ , pH: 9.0, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	183
Figura 109 Remoción de BP1 bajo la presencia de isopropanol y acetonitrilo (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , TiO ₂ : 1.3 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 130.8 mg L ⁻¹ , pH: 8.5, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	184
Figura 110 Remoción de BP2 bajo la presencia de isopropanol y acetonitrilo (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , TiO ₂ : 1.2 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 143.1 mg L ⁻¹ , pH: 8.5, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	184
Figura 111 Remoción de BP3 bajo la presencia de isopropanol y acetonitrilo (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , TiO ₂ : 1.2 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 127.4 mg L ⁻¹ , pH: 9.0, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	185
Figura 112 Porcentajes de remoción de BP1, BP2 y BP3 empleando TiO ₂ /H ₂ O ₂ /Luz, TiO ₂ /Luz y H ₂ O ₂ /Luz	186
Figura 113 Efecto de la concentración inicial del contaminante en la degradación de BP1 empleando fotocátalisis heterogénea (TiO ₂ : 1.3 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 130.8 mg L ⁻¹ , pH: 8.5, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	187

Figura 114 Efecto de la concentración inicial del contaminante en la degradación de BP2 empleando fotocatalisis heterogénea (TiO ₂ : 1.2 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 143.1 mg L ⁻¹ , pH: 8.5, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	187
Figura 115 Efecto de la concentración inicial del contaminante en la degradación de BP2 empleando fotocatalisis heterogénea (TiO ₂ : 1.2 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 127.4 mg L ⁻¹ , pH: 9.0, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	188
Figura 116 Relación entre 1/C ₀ y 1/r ₀ en la degradación de BP empleando fotocatalisis heterogénea: a. Remoción de BP1 (TiO ₂ : 1.3 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 130.8 mg L ⁻¹ , pH: 8.5, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²), b. Remoción de BP2 (TiO ₂ : 1.2 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 143.1 mg L ⁻¹ , pH: 8.5, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²) y c. Remoción de BP3 (TiO ₂ : 1.18 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 127.4 mg L ⁻¹ , pH: 9.0, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	189
Figura 117 Relación entre ln(C ₀ /C) y tiempo en la degradación de BP1 empleando fotocatalisis heterogénea (TiO ₂ : 1.3 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 130.8 mg L ⁻¹ , pH: 8.5, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	190
Figura 118 Relación entre ln(C ₀ /C) y tiempo en la degradación de BP2 empleando fotocatalisis heterogénea (TiO ₂ : 1.2 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 143.1 mg L ⁻¹ , pH: 8.5, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	191
Figura 119 Relación entre ln(C ₀ /C) y tiempo en la degradación de BP2 empleando fotocatalisis heterogénea (TiO ₂ : 1.2 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 127.4 mg L ⁻¹ , pH: 9.0, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	191
Figura 120 Relación entre k _{aparente} y C ₀ en la degradación de BP empleando fotocatalisis heterogénea: a. Remoción de BP1 (TiO ₂ : 1.3 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 130.8 mg L ⁻¹ , pH: 8.5, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²), b. Remoción de BP2 (TiO ₂ : 1.2 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 143.1 mg L ⁻¹ , pH: 8.5, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²) y c. Remoción de BP3 (TiO ₂ : 1.2 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 127.4 mg L ⁻¹ , pH: 9.0, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	193
Figura 121 a. Variación del COT y la razón DBO ₅ /DQO durante el proceso de remoción de BP1 empleando fotocatalisis heterogénea y b. Estado de oxidación promedio durante la reacción (concentración inicial del contaminante: 50.0 mg L ⁻¹ , TiO ₂ : 1.3 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 130.8 mg L ⁻¹ , pH: 8.5, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	195
Figura 122 a. Variación del COT y la razón DBO ₅ /DQO durante el proceso de remoción de BP2 empleando fotocatalisis heterogénea y b. Estado de oxidación promedio durante la reacción (concentración inicial del contaminante: 50.0 mg L ⁻¹ , TiO ₂ : 1.2 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 143.1 mg L ⁻¹ , pH: 8.5, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	196
Figura 123 a. Variación del COT y la razón DBO ₅ /DQO durante el proceso de remoción de BP3 empleando fotocatalisis heterogénea y b. Estado de oxidación promedio durante la reacción (concentración inicial del contaminante: 50.0 mg L ⁻¹ , TiO ₂ : 1.2 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 127.4 mg L ⁻¹ , pH: 9.0, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	197

Figura 124 Degradación de una mezcla de BP empleando el proceso foto-Fenton (concentración inicial de cada contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , TiO ₂ : 1.2 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 133.7 mg L ⁻¹ , pH: 8.7, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	198
Figura 125 a. Variación del COT y la razón DBO5/DQO durante el proceso de remoción de una mezcla de BP empleando fotocátalisis heterogénea y b. Estado de oxidación promedio durante la reacción (concentración inicial de cada contaminante: 50.0 mg L ⁻¹ , TiO ₂ : 1.2 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 133.8 mg L ⁻¹ , pH: 8.7, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	199
Figura 126 Espectros de masa del MPB y sus intermediarios: a. MPB, b. éster metílico del ácido 3,4-dihidroxibenzoico, c. éster metílico del ácido 2,4-dihidroxibenzoico, d. ácido 4-hidroxibenzoico, e. fenol, f. hidroquinona, g. ácido sórbico, h. ácido 2,3-dihidroxiopropanoico (G) e i. ácido acético.	203
Figura 127 Subproductos de degradación identificados en la remoción de MPB empleando foto-Fenton y fotocátalisis heterogénea.	205
Figura 128 Variación de la concentración normalizada de cada intermediario durante el proceso de remoción de MPB empleando foto-Fenton (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , Fe ²⁺ : 21 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 155.4 mg L ⁻¹ , pH: 3.0, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).....	205
Figura 129 Variación de la concentración normalizada de cada intermediario durante el proceso de remoción de MPB empleando fotocátalisis heterogénea (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , TiO ₂ : 1.27 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 145.84 mg L ⁻¹ , pH: 9.0, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	206
Figura 130 Espectros de masas del EPB y sus intermediarios: a. EPB, b. éster etílico del ácido 3,4-dihidroxibenzoico, c. hidroquinona, d. ácido 4-hidroxibenzoico, e. fenol, f. 1,2-Bencenodiol, g. ácido sórbico, h. ácido 2,3-dihidroxiopropanoico e i. ácido fórmico.....	209
Figura 131 Subproductos de degradación identificados en la remoción de EPB empleando foto-Fenton y fotocátalisis heterogénea.	210
Figura 132 Variación de la concentración normalizada de cada intermediario durante el proceso de remoción de EPB empleando foto-Fenton (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , Fe ²⁺ : 17.8 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 136 mg L ⁻¹ , pH: 3.0, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).....	211
Figura 133 Variación de la concentración normalizada de cada intermediario durante el proceso de remoción de EPB empleando fotocátalisis heterogénea (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , TiO ₂ : 0.95 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 120.7 mg L ⁻¹ , pH: 7.3, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	211
Figura 134 Espectros de masas de la BP1 y sus intermediarios: a. BP1, b. 2,2',4-trihidroxibenzofenona, c. 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona, d. benzaldehído, e. resorcinol, f. 4-metilfenol, g. fenol, h. 2-metilfenol, i. 2-hidroxi-benzaldehído, j. ácido acético y k. ácido fórmico.....	215
Figura 135 Subproductos de degradación identificados en la remoción de BP1 empleando foto-Fenton y fotocátalisis heterogénea.	216

Figura 136 Variación de la concentración normalizada de cada intermediario durante el proceso de remoción de BP1 empleando foto-Fenton (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , Fe ²⁺ : 164.8 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 3513 mg L ⁻¹ , pH: 3.0, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).....	217
Figura 137 Variación de la concentración normalizada de cada intermediario durante el proceso de remoción de BP1 empleando fotocátalisis heterogénea (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , TiO ₂ : 1.3 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 130.8 mg L ⁻¹ , pH: 8.5, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	217
Figura 138 Espectros de masas de la BP2 y sus intermediarios: a. BP2, b. benzaldehído, c. resorcinol, d. 1,2,3-Bencenotriol, e. 4-metilfenol, f. fenol, g. 2-metilfenol, h. 2-hidroxi-benzaldehído, i. ácido acético y j. ácido fórmico.	221
Figura 139 Subproductos de degradación identificados en la remoción de BP2 empleando foto-Fenton y fotocátalisis heterogénea.	221
Figura 140 Variación de la concentración normalizada de cada intermediario durante el proceso de remoción de BP2 empleando foto-Fenton (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , Fe ²⁺ : 152.2 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 3456.8 mg L ⁻¹ , pH: 3.0, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	222
Figura 141 Variación de la concentración normalizada de cada intermediario durante el proceso de remoción de BP2 empleando fotocátalisis heterogénea (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , TiO ₂ : 1.2 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 143.1 mg L ⁻¹ , pH: 8.5, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	223
Figura 142 Espectros de masa de la BP3 y sus intermediarios: a. BP3, b. 2,4-dihidroxibenzofenona, c. 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona, d. benzaldehído, e. resorcinol, f. 4-metilfenol, g. ácido benzoico, h. 2-metilfenol, i. 2-hidroxibenzaldehído, j. benzoato de 2-metilfenil y k. alcohol bencílico.....	227
Figura 143 Subproductos de degradación identificados en la remoción de BP3 empleando foto-Fenton y fotocátalisis heterogénea.	228
Figura 144 Variación de la concentración normalizada de cada intermediario durante el proceso de remoción de BP3 empleando foto-Fenton (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , Fe ²⁺ : 168 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 3449.3 mg L ⁻¹ , pH: 3.0, temperatura: 35 °C, irradiancia 350 W m ⁻²).....	229
Figura 145 Variación de la concentración normalizada de cada intermediario durante el proceso de remoción de BP3 empleando fotocátalisis heterogénea (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , TiO ₂ : 1.2 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 127.4 mg L ⁻¹ , pH: 9.0, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m ⁻²).	229
Figura 146 Remoción de MPB empleando foto-Fenton a escala piloto e irradiancia asociada (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , Fe ²⁺ : 21 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 155.4 mg L ⁻¹ , pH: 3.0). 232	
Figura 147 Remoción de EPB empleando foto-Fenton a escala piloto e irradiancia asociada (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , Fe ²⁺ : 17.8 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 136 mg L ⁻¹ , pH: 3.0). 232	
Figura 148 Variación del COT y la razón DBO ₅ /DQO durante el proceso de remoción de PB empleando foto-Fenton a escala piloto: a. MPB (concentración inicial del contaminante: 50.0 mg L ⁻¹ , Fe ²⁺ : 21 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 155.4 mg L ⁻¹ , pH: 3.0), b. EPB (concentración inicial del contaminante: 50.0 mg L ⁻¹ , Fe ²⁺ : 17.8 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 136 mg L ⁻¹ , pH: 3.0).....	235

Figura 149 Remoción de una mezcla de PB empleando foto-Fenton a escala piloto e irradiancia asociada (concentración inicial de cada contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , Fe ²⁺ : 19.4 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 145.7 mg L ⁻¹ , pH: 3.0).	236
Figura 150 Variación del COT y la razón DBO ₅ /DQO durante el proceso de remoción de una mezcla de PB empleando foto-Fenton a escala piloto (concentración inicial de cada contaminante: 50.0 mg L ⁻¹ , Fe ²⁺ : 19.4 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 145.7 mg L ⁻¹ , pH: 3.0).	237
Figura 151 Remoción de BP1 empleando foto-Fenton a escala piloto e irradiancia asociada (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , Fe ²⁺ : 164.8 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 3513 mg L ⁻¹ , pH: 3.0).	238
Figura 152 Remoción de BP2 empleando foto-Fenton a escala piloto e irradiancia asociada (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , Fe ²⁺ : 152.2 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 3456.8 mg L ⁻¹ , pH: 3.0).	239
Figura 153 Remoción de BP3 empleando foto-Fenton a escala piloto e irradiancia asociada (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , Fe ²⁺ : 168 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 3449.3 mg L ⁻¹ , pH: 3.0).	239
Figura 154 Variación del COT y la razón DBO ₅ /DQO durante el proceso de remoción de BP empleando foto-Fenton a escala piloto: a. BP1 (concentración inicial del contaminante: 50.0 mg L ⁻¹ , Fe ²⁺ : 164.8 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 3513 mg L ⁻¹ , pH: 3.0), b. BP2 (concentración inicial del contaminante: 50.0 mg L ⁻¹ , Fe ²⁺ : 152.2 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 3456.8 mg L ⁻¹ , pH: 3.0), c. BP3 (concentración inicial del contaminante: 50.0 mg L ⁻¹ , Fe ²⁺ : 168 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 3449.3 mg L ⁻¹ , pH: 3.0).	241
Figura 155 Remoción de una mezcla de BP empleando foto-Fenton a escala piloto (concentración inicial de cada contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , Fe ²⁺ : 161.7 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 3473 mg L ⁻¹ , pH: 3.0).	242
Figura 156 Variación del COT y la razón DBO ₅ /DQO durante el proceso de remoción de una mezcla de BP empleando foto-Fenton a escala piloto (concentración inicial de cada contaminante: 50.0 mg L ⁻¹ , Fe ²⁺ : 161.7 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 3473 mg L ⁻¹ , pH: 3.0).	242
Figura 157 Remoción de MPB empleando fotocátalisis heterogénea a escala piloto e irradiancia asociada (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , TiO ₂ : 1.3 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 145.8 mg L ⁻¹ , pH: 9.0).	244
Figura 158 Remoción de EPB empleando fotocátalisis heterogénea a escala piloto e irradiancia asociada (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L ⁻¹ , TiO ₂ : 0.95 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 120.7 mg L ⁻¹ , pH: 7.3).	244
Figura 159 Variación del COT y la razón DBO ₅ /DQO durante el proceso de remoción de PB empleando fotocátalisis heterogénea a escala piloto: a. MPB (concentración inicial del contaminante: 50.0 mg L ⁻¹ , TiO ₂ : 1.3 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 145.8 mg L ⁻¹ , pH: 9.0), b. EPB (concentración inicial del contaminante: 50.0 mg L ⁻¹ , TiO ₂ : 0.95 g L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 120.7 mg L ⁻¹ , pH: 7.3).	245

Figura 160 Remoción de una mezcla de PB empleando fotocátalisis heterogénea a escala piloto e irradiancia asociada (concentración inicial de cada contaminante: 1.0 mg L^{-1} , TiO_2 : 1.1 g L^{-1} , H_2O_2 : 133.3 mg L^{-1} , pH: 8.2)..... 246

Figura 161 Variación del COT y la razón DBO_5/DQO durante el proceso de remoción de una mezcla de PB empleando fotocátalisis heterogénea a escala piloto (concentración inicial de cada contaminante: 50.0 mg L^{-1} , TiO_2 : 1.1 g L^{-1} , H_2O_2 : 133.3 mg L^{-1} , pH: 8.2). 247

Figura 162 Remoción de BP1 empleando fotocátalisis heterogénea a escala piloto e irradiancia asociada (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L^{-1} , TiO_2 : 1.3 g L^{-1} , H_2O_2 : 130.8 mg L^{-1} , pH: 8.5)..... 248

Figura 163 Remoción de BP2 empleando fotocátalisis heterogénea a escala piloto e irradiancia asociada (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L^{-1} , TiO_2 : 1.2 g L^{-1} , H_2O_2 : 143.1 mg L^{-1} , pH: 8.5)..... 248

Figura 164 Remoción de BP3 empleando fotocátalisis heterogénea a escala piloto e irradiancia asociada (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L^{-1} , TiO_2 : 1.2 g L^{-1} , H_2O_2 : 127.4 mg L^{-1} , pH: 9.0)..... 249

Figura 165 Variación del COT y la razón DBO_5/DQO durante el proceso de remoción de BP empleando fotocátalisis heterogénea a escala piloto: a. BP1 (concentración inicial del contaminante: 50.0 mg L^{-1} , TiO_2 : 1.3 g L^{-1} , H_2O_2 : 130.8 mg L^{-1} , pH: 8.5), b. BP2 (concentración inicial del contaminante: 50.0 mg L^{-1} , TiO_2 : 1.2 g L^{-1} , H_2O_2 : 143.1 mg L^{-1} , pH: 8.5), c. BP3 (concentración inicial del contaminante: 50.0 mg L^{-1} , TiO_2 : 1.2 g L^{-1} , H_2O_2 : 127.4 mg L^{-1} , pH: 9.0). 250

Figura 166 Remoción de una mezcla de BP empleando fotocátalisis heterogénea a escala piloto e irradiancia asociada (concentración inicial de cada contaminante: 1.0 mg L^{-1} , TiO_2 : 1.2 g L^{-1} , H_2O_2 : 133.7 mg L^{-1} , pH: 8.7)..... 251

Figura 167 Variación del COT y la razón DBO_5/DQO durante el proceso de remoción de una mezcla de BP empleando fotocátalisis heterogénea a escala piloto (concentración inicial de cada contaminante: 50.0 mg L^{-1} , TiO_2 : 1.2 g L^{-1} , H_2O_2 : 133.7 mg L^{-1} , pH: 8.7). 252

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Concentración de varios contaminantes emergentes detectados en aguas residuales municipales, superficiales y potables.	32
Tabla 2 Presencia de contaminantes emergentes en plantas de tratamiento de aguas residuales.....	33
Tabla 3 Presencia de parabenos en sedimentos.....	36
Tabla 4 Procedimientos empleados en la remoción de contaminantes emergentes.	37
Tabla 5 Eliminación de CE empleando diferentes procesos de oxidación avanzada.....	39
Tabla 6 Clases de Contaminantes Emergentes.....	46
Tabla 7 Características de los PCP de interés en este proyecto de investigación.....	54
Tabla 8 Potenciales redox de algunos agentes oxidantes.....	55
Tabla 9 Constantes de velocidad ($L\ mol^{-1}\ s^{-1}$) del radical libre hidroxilo en comparación con el ozono para algunos compuestos orgánicos.	56
Tabla 10 Procesos fotoquímicos/no fotoquímicos de oxidación avanzada.....	57
Tabla 11 Condiciones de flujo empleadas en el análisis cromatográfico.....	70
Tabla 12 Condiciones optimizadas para el sistema MS/MS.....	71
Tabla 13 Especificaciones del colector solar empleado.....	80
Tabla 14 Factores y niveles experimentales para la degradación de contaminantes emergentes empleando foto-Fenton.....	81
Tabla 15 Factores y niveles experimentales para la degradación de contaminantes emergentes empleando fotocatalisis heterogénea.....	82
Tabla 16 Diseño experimental para la degradación de PB empleando foto-Fenton.....	87
Tabla 17 Nivel óptimo de cada factor para la remoción de PB empleando foto-Fenton.....	94
Tabla 18 Condiciones experimentales para la remoción de una mezcla de PB empleando foto-Fenton.....	103
Tabla 19 Velocidades iniciales de degradación para una mezcla de PB empleando foto-Fenton.....	104
Tabla 20 Porcentajes de degradación de BP a diferentes condiciones de H_2O_2 empleando foto-Fenton.....	109
Tabla 21 Diseño experimental para la degradación de BP empleando foto-Fenton.....	109
Tabla 22 Nivel óptimo de cada factor para la remoción de BP empleando foto-Fenton.....	118
Tabla 23 Condiciones experimentales para la remoción de una mezcla de BP empleando foto-Fenton.....	128
Tabla 24 Velocidades iniciales de degradación para una mezcla de BP empleando foto-Fenton.....	129
Tabla 25 Porcentajes de degradación y fracción iónica a diferentes valores de pH en la remoción de PB empleando fotocatalisis heterogénea.....	133
Tabla 26 Diseño experimental para la degradación de PB empleando fotocatalisis heterogénea.....	136

Tabla 27 Nivel óptimo de cada factor para la remoción de PB empleando fotocatalisis heterogénea.	146
Tabla 28 Constantes del modelo Langmuir-Hinshelwood para la degradación de MPB y EPB empleando Fotocatalisis heterogénea.	153
Tabla 29 Conversiones a diferentes concentraciones de cada PB empleando fotocatalisis heterogénea	156
Tabla 30 Condiciones experimentales para la remoción de una mezcla de PB empleando fotocatalisis heterogénea.	159
Tabla 31 Velocidades iniciales de degradación para una mezcla de PB empleando fotocatalisis heterogénea.	160
Tabla 32 Porcentajes de degradación y fracción iónica a diferentes valores de pH en la remoción de BP empleando fotocatalisis heterogénea.	164
Tabla 33 Diseño experimental para la degradación de BP empleando fotocatalisis heterogénea.	166
Tabla 34 Nivel óptimo de cada factor para la remoción de BP empleando fotocatalisis heterogénea.	180
Tabla 35 Constantes del modelo Langmuir-Hinshelwood para la degradación de BP1, BP2 y BP3 empleando fotocatalisis heterogénea.	189
Tabla 36 Conversiones a diferentes concentraciones de cada BP empleando fotocatalisis heterogénea	194
Tabla 37 Condiciones experimentales para la remoción de una mezcla de BP empleando fotocatalisis heterogénea.	197
Tabla 38 Velocidades iniciales de degradación para una mezcla de BP empleando fotocatalisis heterogénea.	198
Tabla 39 Intermediarios identificados durante la degradación de MPB empleando foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea.	201
Tabla 40 Intermediarios identificados durante la degradación de EPB empleando foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea.	206
Tabla 41 Intermediarios identificados durante la degradación de BP1 empleando foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea.	212
Tabla 42 Intermediarios identificados durante la degradación de BP2 empleando foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea.	218
Tabla 43 Intermediarios identificados durante la degradación de BP3 empleando foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea.	223
Tabla 44 Propiedades físico-químicas del agua potable empleada en los experimentos foto-Fenton a escala de planta piloto para la remoción de PB.	230
Tabla 45 Propiedades físico-químicas del agua potable empleada en los experimentos foto-Fenton a escala de planta piloto para la remoción de BP.	238
Tabla 46 Propiedades físico-químicas del agua potable empleada en los experimentos fotocatalisis heterogénea a escala de planta piloto para la remoción de PB.	243

Tabla 47 Propiedades físico-químicas del agua potable empleada en los experimentos fotocatalisis heterogénea a escala de planta piloto para la remoción de BP..... 247

Tabla 48 Factores experimentales que permiten una mayor remoción de PB y BP empleando los procesos de oxidación avanzada foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea. 255

Tabla 49 Porcentajes de degradación de compuestos tipo PB y BP bajo los procesos foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea a escala de laboratorio..... 255

Tabla 50 Porcentajes de degradación de compuestos tipo PB y BP bajo los procesos foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea a escala de planta piloto..... 256

Tabla 51 Costo estimado para la remoción de compuestos tipo PB y BP empleando procesos de oxidación avanzada a nivel de planta piloto (volumen a tratar 100 L)..... 258



LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

A_r : Superficie exterior del colector solar.

AOS: Average Oxidation State (Estado de oxidación promedio).

BC: Banda de conducción.

BP: Benzofenona(s).

BP1: Benzofenona-1.

BP2: Benzofenona-2.

BP3: Benzofenona-3.

BPB: Butilparabeno.

BP-D10: Benzofenona-D10.

BV: Banda de valencia.

BZ: 1-H-Benzotriazol.

CE: Contaminante(s) emergente(s).

C_{eq} : Concentración de equilibrio.

C_0 : Concentración inicial del compuesto.

COT: Carbono Orgánico Total.

CPC: Colector(es) cilindro-parabólico compuesto(s).

DBO: Demanda Biológica de Oxígeno.

DBO₅: Demanda Biológica de Oxígeno a 5 días de incubación.

DE: Disruptor(es) endocrino(s).

DQO: Demanda Química de Oxígeno.

e^- : Electrón.

EC: Energía de colisión.

E_g : Energía del ancho de banda.

EPA: Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos.

EPB: Etilparabeno.

EPB-D4: Etilparabeno-D4.

ESI: Ionización por electrospray.

GC: Cromatografía gaseosa.

h^+ : Hueco.

$h\nu$: Luz/fotón absorbido.

i-PrOH: Isopropanol.

$k_{aparente}$: Constante de pseudo-primer orden de reacción.

k_{LH} : Constante de velocidad de reacción asociada al modelo Langmuir-Hinshelwood.



K_{LH} : Constante de adsorción del compuesto sobre la superficie del catalizador asociada al modelo Langmuir-Hinshelwood.

L-H: Langmuir-Hinshelwood.

MPB: Metilparabeno.

MS: Espectrometría de masas.

MS/MS: Espectrometría de masas en tándem.

NCC: Colector(es) solar(es) sin concentración.

ONU: Organización de las Naciones Unidas.

PB: Alquil-parabeno(s).

PCP: Producto(s) destinados al cuidado personal.

PTC: Colector(es) cilindro-parabólico(s).

pK_a : Constante de disociación ácida.

POA: Proceso(s) de oxidación avanzada.

PPB: Propilparabeno.

PTAR: Planta(s) de tratamiento de aguas residuales.

pzc: Punto de carga cero.

Q: Ion de cuantificación.

q_1/q_2 : Iones de confirmación o iones hijos.

$Q_{UV,n}$: Energía acumulada por unidad de reactor.

r: Velocidad de degradación.

r_0 : Velocidad inicial de degradación.

R: Compuesto(s) orgánico(s).

R^2 : Coeficiente de determinación.

Si: Sinergia.

UHPLC: Cromatografía líquida de ultra-alta eficiencia.

US: Ultrasonido.

UV: Radiación ultravioleta.

UV-A: Ultravioleta de onda larga.

UV-B: Ultravioleta de onda media.

UV-C: Ultravioleta de onda corta.

$UV_{G,n}$: Radiación media útil incidente sobre la superficie del colector solar.

V_t : Volumen total del colector solar.

X: Conversión.

θ : Fracción o espacio de superficie de cobertura.

$\phi_{iónica}$: Fracción iónica.



RESUMEN

Los contaminantes emergentes, de los cuales a algunos se les ha comprobado que son disruptores endocrinos, ya que alteran el equilibrio hormonal del hombre y los animales, están presentes en varios productos comerciales de amplio uso industrial y doméstico. El término contaminantes emergentes hace referencia a los recientes reportes que revelan su potencial efecto nocivo sobre los seres vivos, por lo que a pesar de que aún existe mucha discusión sobre este aspecto, antes de que se tengan resultados contundentes acerca de su real peligro, es necesario llevar a cabo estudios sobre su probable ruta de degradación en ambientes naturales y los sistemas de tratamiento que podrían emplearse para ello, evaluando aspectos propios de la cinética de degradación y mineralización. En esta categoría de contaminantes se encuentran las familias orgánicas benzofenonas y alquilparabenos, empleadas en la elaboración de productos de uso personal y como aditivos industriales, por lo que en el presente documento se consignan los resultados obtenidos luego de llevar a cabo un propuesta de investigación que pretendía emplear procesos de oxidación avanzada tipo foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea con el objeto de evaluar su potencial aplicación en la degradación de algunos compuestos orgánicos de este tipo, teniendo en cuenta la influencia de parámetros de operación como la concentración de los contaminantes, la cantidad de fotosensibilizador, la influencia de la adición de peróxido de hidrógeno y el pH. De esta manera, el texto se encuentra dividido en nueve secciones en las cuales se busca dar a conocer las razones que motivaron la ejecución de este proyecto, la metodología empleada y los resultados más relevantes.

En términos generales, el trabajo realizado puede dividirse en cuatro etapas, en las cuales se pretendía llevar a cabo la remoción de los compuestos de interés empleando los procesos de oxidación avanzada seleccionados de forma individual y posteriormente realizar pruebas a escala de planta piloto haciendo uso de un colector solar. En este sentido, la primera etapa correspondió a la evaluación del proceso foto-Fenton en la eliminación de los compuestos orgánicos metilparabeno, etilparabeno, benzofenona-1, benzofenona-2 y benzofenona-3, analizando el efecto de la concentración inicial de iones ferrosos y de peróxido de hidrógeno, lo cual condujo a la selección de aquellas condiciones que bajo el rango experimental evaluado favorecen una mayor remoción de cada analito. Adicionalmente, el efecto de la concentración inicial de cada contaminante, la presencia de agentes scavengers (atrapamiento de radicales hidroxilo) y la eficiencia del método en la degradación de una mezcla de cada familia orgánica fue evaluado.

De forma similar, la segunda etapa tuvo como objetivo determinar aquellas condiciones que favorecerían la remoción de los disruptores endocrinos de interés empleando fotocatalisis heterogénea con TiO_2 , teniendo en cuenta la influencia del pH, la dosis inicial del catalizador y la concentración de peróxido de hidrógeno, sustancia empleada como agente aceptor de electrones que permite reducir la

recombinación del par electrón-hueco generado tras la foto-excitación del semiconductor lo cual implicaría un mayor aprovechamiento del proceso. Asimismo, se evaluó la presencia de agentes inhibidores, la cinética de reacción y procesos como la adsorción e hidrólisis.

Una vez estudiada la remoción de cada sustrato empleando cada proceso de oxidación avanzada, se procedió a determinar los intermediarios generados mediante el uso de un sistema de cromatografía gaseosa acoplado a espectrometría de masas (GC-MS), lo cual condujo a que se propusieran las respectivas rutas de degradación y se tuviera un acercamiento a la concentración de cada subproducto.

Luego de que fueran llevados a cabo los experimentos a nivel de laboratorio, se efectuaron ensayos a escala piloto empleando un colector solar tipo CPC con capacidad de procesar más de 100 L de solución, en los que si bien fue necesario emplear una mayor dosis energética, se obtuvieron altos porcentajes de remoción de cada compuesto.

Adicionalmente, el documento presenta un capítulo en el que se comparan ambas tecnologías en función de su potencial aplicación en la eliminación de benzofenonas y alquil-parabenos, así como algunas mejoras que podrían considerarse en futuros trabajos.

Finalmente, el texto contiene un anexo correspondiente al empleo del ultrasonido en la remoción de los contaminantes emergentes benzofenona-3 y 1-H-Benzotriazole, trabajo desarrollado durante una pasantía realizada en la University of Saskatchewan en Saskatoon-Canadá.

Palabras claves: Alquilparabenos, benzofenonas, contaminantes emergentes, procesos de oxidación avanzada, tratamiento de aguas.

AGRADECIMIENTOS

“Olvida que has dado para recordar lo recibido”

Mariano Aguiló

Deseo manifestar mi gratitud con todas aquellas personas que contribuyeron con la planeación, desarrollo y divulgación de este trabajo, quienes día a día me motivaron, aconsejaron y guiaron en aras de alcanzar los objetivos propuestos de manera satisfactoria.

Al Doctor Gustavo A. Peñuela le doy gracias por permitirme ingresar al grupo GDCON, por su confianza y guía durante este tiempo.

A mi familia por apoyarme día a día en todo lo que me propongo, por su confianza y paciencia.

A Carolina por su amistad, dedicación y valiosa ayuda.

Al personal del grupo GDCON por su colaboración y compañerismo, en especial a Edilson, Ericka y Andrés, personas que me apoyaron en los diferentes análisis.

A esas personas que con el pasar de los días se fueron convirtiendo en mis amigos y alegraron cada momento: María Fernanda, Jacqueline, Maleja, Yudy y Silvia.

I want to thank Dr. Jafar Soltan and his research group, in special to Cameron and Cintia for all their help during my stay in Canada. I hope that life lets us share more time and experiences someday.

Al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación, Colciencias, la Universidad de Antioquia y la Oficina canadiense para la educación internacional (CBIE) por su apoyo financiero a través de los programas “Beca Doctorado Nacional”, “Estimulo Estudiante Instructor” y “Emerging Leaders of the Americas Program” respectivamente.

Y finalmente, a los profesores Guillermo Orellana, Juan Miguel Marín y Ximena Vargas por sus sugerencias y disposición a la hora de evaluar este trabajo.

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

1.1. GENERALIDADES

El agua es un recurso tanto ecológico como económico de vital importancia, es una fuente renovable que, como consecuencia del rápido desarrollo humano y del uso inadecuado ha sufrido un alarmante deterioro [1,2]. La mayor fuente de contaminación de los sistemas acuáticos son los vertimientos de aguas residuales, los cuales contienen un amplio número de sustancias de diversa índole incluyendo compuestos de naturaleza química, los cuales se han venido empleando constantemente a lo largo de la historia en actividades domésticas, agrícolas e industriales. De este modo, más de 100000 sustancias han sido catalogadas como potencialmente peligrosas por diferentes organismos internacionales, incluyendo la Unión Europea y la Agencia de protección ambiental de los Estados Unidos (EPA) [1,3].

El hecho de que la contaminación de los recursos hídricos sea una problemática global ha propiciado que se hayan ido adoptando progresivamente diferentes medidas para evitar este fenómeno, es así como poco a poco se ha reducido drásticamente la presencia en el agua de algunos contaminantes conocidos, sin embargo, la creciente demanda del recurso y el amplio número de sustancias químicas potencialmente peligrosas que pueden llegar a alcanzar los recursos hídricos dejan clara la necesidad de seguir investigando en todas aquellas áreas que puedan contribuir a proteger la salud humana y los diferentes ecosistemas; por lo que en los últimos años la atención en la investigación de la contaminación del agua se ha expandido de los contaminantes “prioritarios” convencionales a los llamados “contaminantes emergentes” o “nuevos contaminantes”, cuya presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva, pero sí la preocupación por las posibles consecuencias de la misma [1,3,4].

Los contaminantes emergentes (CE) son compuestos de los cuales se sabe relativamente poco acerca de su presencia e impacto en los distintos compartimentos ambientales, lo que justifica el hecho de que no hayan sido regulados, y de que la disponibilidad de métodos para su análisis sea limitada [1,5,6]. Otra particularidad de estos compuestos, es que debido a su elevada producción y consumo, y a la continua introducción de los mismos en el medio ambiente, no necesitan ser persistentes para ocasionar efectos negativos [6]. En este grupo de contaminantes se incluyen una variedad de productos de uso diario con aplicaciones tanto domésticas como industriales, es el caso de productos farmacéuticos, del cuidado personal, surfactantes, aditivos industriales, plastificantes, plaguicidas y una gran cantidad de compuestos químicos que afectan las funciones endocrinas [3,4,6]. Además este

tipo de compuestos pueden ser bioacumulables y de difícil remoción a través de procesos convencionales de tratamiento [3,5,7].

La contaminación de los diferentes cuerpos de agua a causa de la presencia de contaminantes emergentes se ha convertido en una gran preocupación debido a que ha sido ampliamente evidenciado el efecto nocivo que genera la exposición a este tipo de compuestos sobre la salud de los seres humanos y otros seres vivos. En general, los recursos hídricos siempre actúan como un sumidero para muchos tipos de contaminación, por lo tanto arroyos, ríos, lagos, mares, océanos e incluso las aguas subterráneas se vuelven susceptibles a los efectos de la mayoría de los contaminantes, no sólo albergándolos sino también viendo comprometidas sus propiedades biológicas y físico-químicas [8].

En líneas generales, un gran número de contaminantes emergentes han sido catalogados como disruptores endocrinos (DE), es decir, como sustancias que pueden afectar el balance hormonal de diferentes organismos [9]. La mayoría de los DE son productos químicos orgánicos sintéticos (xenobióticos) introducidos en el medio ambiente a través de fuentes antropogénicas, pero algunos de ellos también pueden ser generados de manera natural como el caso de las hormonas estrogénicas (ejemplo: estrona, 17β -estradiol), y por lo tanto son ubicuos en los diferentes ambientes acuáticos que reciben efluentes de aguas residuales [5].

La eliminación de CE en los tratamientos de aguas residuales está ligada a las propiedades físico-químicas inherentes a cada contaminante y de la naturaleza del tratamiento. En general se reconoce que hay cuatro vías principales de eliminación de compuestos orgánicos durante el tratamiento convencional de aguas residuales: (i) la adsorción sobre sólidos suspendidos, (ii) la degradación aeróbica y anaeróbica, (iii) la degradación química (abiótica) por procesos tales como la hidrólisis y (iv) la volatilización. Sin embargo, una amplia cantidad de disruptores endocrinos y contaminantes emergentes en general no son removidos en su totalidad de las aguas residuales empleando los sistemas de tratamiento convencionales [5].

Los contaminantes de tipo emergente son introducidos al medio ambiente, especialmente a las aguas receptoras, a través de una variedad de vías que se pueden clasificar como fuentes puntuales o puntos específicos de descarga, los cuales son fáciles de identificar, monitorear y tratar (aguas residuales municipales e industriales, etc.) y fuentes no puntuales que son las áreas superficiales extensas o de deposición de la atmósfera desde las cuales se produce la descarga de diferentes sustancias en aguas superficiales o subterráneas (escorrentía, contaminación subterránea, etc.) [8]. La Figura 1 presenta algunas de las vías a través de las cuales los CE llegan a los diferentes sistemas acuáticos.

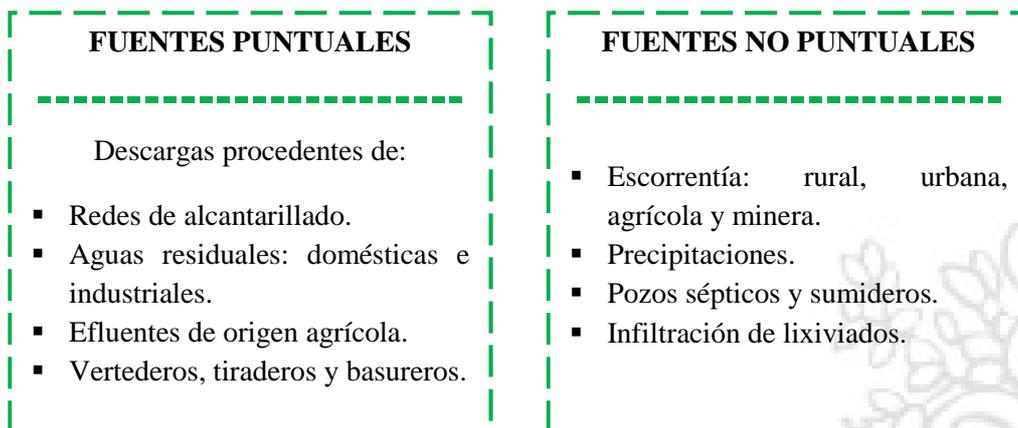


Figura 1 Fuentes de contaminantes emergentes [8].

Lo expuesto permite apreciar la necesidad de buscar alternativas que permitan la detección, el monitorización y la posterior eliminación de contaminantes emergentes de las diferentes fuentes hídricas propiciando de este modo, no sólo la conservación de los recursos naturales sino también protegiendo la salud del hombre, los animales y plantas.

1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En las últimas décadas, el mundo ha experimentado las consecuencias adversas del desarrollo incontrolado de múltiples actividades humanas, como son la industria, el transporte, la agricultura y la urbanización [7,10]. Así mismo, el aumento en los niveles de vida y una mayor demanda de consumo han intensificado la contaminación de los diferentes ecosistemas y recursos ambientales. En el caso del aire por ejemplo, el aumento constante de las emisiones de gases de efecto invernadero y material particulado han generado alteraciones no sólo en su calidad sino también en la salud de las personas [10,11]; por su parte los recursos hídricos se han visto afectados por la introducción de una variedad de productos químicos, nutrientes, lixiviados, derrames de petróleo, entre otros; y en el caso del suelo, la eliminación de desechos peligrosos, la difusión de pesticidas, así como el uso de materiales no biodegradables y la falta de instalaciones adecuadas para su tratamiento han generado un declive en sus propiedades [7,10].

Específicamente, la contaminación de los recursos hídricos requiere con urgencia generar planes de acción que protejan las cuencas hidrográficas, que faciliten la detección y el monitoreo de los contaminantes, y el tratamiento de las aguas residuales contribuyendo así a la protección de éste recurso natural. Se estima que aproximadamente 2 millones de toneladas de aguas residuales, desechos industriales y agrícolas son vertidos en los diferentes masas de agua. Además, la Organización de las Naciones Unidas (ONU) estima que la cantidad de agua residual producida anualmente es de 1500 km³, lo cual es seis veces más que el total de agua contenida en todos los ríos del mundo [3].

Una de las principales causas de contaminación de los recursos hídricos es la falta de procesos de saneamiento adecuados. A nivel mundial, se estima que cerca de 2500 millones de personas viven sin sistemas de tratamiento de aguas capaces de garantizar la calidad del líquido. En algunas regiones, esta problemática ha ocasionado que más del 50 % de las especies de peces de agua dulce nativas se encuentren en peligro de extinción, y casi un tercio del total mundial de anfibios también vea amenazada su existencia [3].

Como fue mencionado previamente, los contaminantes emergentes y específicamente los disruptores endocrinos, corresponden a una amplia gama de productos químicos sintéticos y/o naturales, tales como pesticidas, cosméticos, productos destinados al cuidado personal y del hogar, productos farmacéuticos, entre otros, cuyo uso se ha ido extendiendo a lo largo del tiempo, llegando a ser hoy por hoy indispensables para la sociedad moderna. Las principales fuentes de este grupo de compuestos son las aguas residuales y las aguas procedentes de las plantas de tratamiento, las cuales no cuentan con el diseño apropiado para removerlos, implicando que muchas veces estos no sufran ninguna transformación luego de pasar por procesos de potabilización o descontaminación [6,7,12].

Las familias de compuestos orgánicos benzofenona (BP) y alquil-parabeno (PB), empleadas ampliamente en la elaboración de productos de uso personal y como aditivos industriales, han sido incluidas por diferentes autores e instituciones como potenciales disruptores endocrinos. De esta forma estudios *in vivo* e *in vitro* han confirmado que los parabenos, por ejemplo, pueden presentar actividad estrogénica y están relacionados con algunas respuestas cancerígenas a nivel celular [13,14]. Por su parte, las benzofenonas son compuestos, que debido a su capacidad de absorber radiación ultravioleta (UV) son empleados extensamente en la manufactura de protectores solares, cosméticos y materiales de empaque. En total existen más de 12 compuestos tipo benzofenona, los cuales podrían llegar a tener la capacidad de interferir con el sistema endocrino de diferentes seres vivos, incluyendo al hombre [15]. Estudios *in vitro* han mostrado que este tipo de compuestos, dada su actividad estrogénica, estimulan la proliferación de células asociadas a diferentes tipos de cáncer, como el de seno, y a la vez pueden presentar actividad androgénica la cual está asociada con otros trastornos a nivel hormonal [15,16].

Tanto benzofenonas como parabenos han sido detectados en diferentes cuerpos de agua incluyendo ríos, lagos, aguas residuales e incluso agua potable. Además su presencia en otras matrices como suelos y sedimentos ha sido reportada por diferentes grupos de investigación. En este sentido, la introducción de estos compuestos en los compartimentos mencionados, se da principalmente a través de las aguas residuales y las procedentes de las plantas de tratamiento, a las cuales llegan luego de actividades tan cotidianas como nadar, lavar prendas de vestir, bañarse o luego de excreción renal [13,17–21].

Por lo anterior, resulta necesario profundizar aún más las investigaciones sobre este tipo de compuestos, orientándose hacia la ampliación del conocimiento concerniente a su comportamiento e impacto en el medio ambiente, y proponiendo procesos de tratamiento alternativos o complementarios que logren reducir su ingreso a las aguas residuales y naturales [22]. De esta forma los procesos de oxidación avanzada (POA) han sido empleados por diferentes grupos de investigación en la remoción de un amplio número de compuestos orgánicos presentes en diferentes matrices. Estas tecnologías se caracterizan por generar diferentes especies radicales, especialmente el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$), el cual puede oxidar con excelente desempeño diferentes moléculas [13,23–25]. Los procesos foto-Fenton (reacción entre aniones ferrosos y peróxido de hidrógeno en presencia de luz) y la fotocatalisis heterogénea (generación de radicales debido a la foto-excitación de un material semiconductor) son algunos de los POA que han demostrado ampliamente su capacidad para degradar diversos tipos de sustancias tales como pesticidas, compuestos fenólicos, clorofenoles, fármacos, etc., llegando incluso a mineralizar completamente la materia orgánica [26–29].

Es de esta forma como el principal motivo que promueve la ejecución de este proyecto de investigación, es evaluar la efectividad de los procesos foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea en la remoción de algunos compuestos orgánicos tipo benzofenona (benzofenona-1, benzofenona-2 y benzofenona-3) y tipo alquil-parabeno (etil, metil parabeno) en soluciones acuosas, teniendo en cuenta aquellas condiciones que permitan mayores eficiencias en términos de eliminación de dichos compuestos.

1.3. ANTECEDENTES

1.3.1. Presencia de contaminantes emergentes en cuerpos hídricos

Como se ha discutido a lo largo de este capítulo, los contaminantes emergentes corresponden a un amplio grupo de compuestos químicos cuya presencia en diferentes compartimientos ha sido motivo de preocupación debido al poco conocimiento que se tiene acerca de su real efecto sobre los diferentes organismos vivos. Es así como en los últimos años un gran número de investigaciones se han enfocado en determinar la presencia de estos compuestos en diferentes matrices, siendo los cuerpos de agua los que han atrapado mayor atención debido a que ellos pueden recibir tanto de forma directa como indirecta contaminación a causa de sustancias químicas.

La presencia de contaminantes emergentes en las aguas residuales, superficiales y potables, ha sido evaluada principalmente en diferentes países de Europa, Asia, Australia y Estados Unidos, donde el nivel de concentración de los mismos varía según las características de las plantas de tratamiento, los procesos a los que se someten los efluentes, su proveniencia y las características de la población

(rural o urbana), de este modo en la Tabla 1 se reportan algunos datos concernientes a la presencia de dichas sustancias en varias localidades a nivel global [8].

Tabla 1 Concentración de varios contaminantes emergentes detectados en aguas residuales municipales, superficiales y potables [8].

Tipo de agua	Ubicación	Compuestos detectados	Concentración (ng L ⁻¹)
<i>Aguas residuales</i>	Reino Unido	Nonilfenol	1.2-2.7
		Estrona	15-220
		Estradiol	7-88
	Alemania	Estrona	3.4
		Estradiol	0.9
		Nonilfenol	199
		Etinilestradiol	1.4
	Japón	Estradiol	2.7-4.8
Nonilfenol		80-1240	
<i>Aguas superficiales</i>	Alemania	Estrona	0.7
		Estradiol	0.6
		Nonilfenol	34
	Japón	Estradiol	2.1
		Nonilfenol	250
<i>Aguas potables</i>	Alemania	Estrona	0.4
		Estradiol	0.3
		Nonilfenol	8

Es de anotar que la tabla anterior presenta aquellos compuestos de mayor interés e impacto en la región de estudio. Adicionalmente, ha sido evidenciado que las plantas de tratamiento de aguas residuales no cuentan con la capacidad de remover un gran número de CE. Así, Deblonde et al. [7] publicaron un resumen sobre la presencia de diferentes contaminantes emergentes en diferentes plantas de tratamiento alrededor del mundo, tal como lo presenta la Tabla 2.

Tabla 2 Presencia de contaminantes emergentes en plantas de tratamiento de aguas residuales [7,10].

Categoría	Compuesto	Concentración ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Porcentaje de remoción (%)
		Afluente	Efluente	
<i>Antibióticos</i>	Claritromicina	0.344	0.15	56.4
	Ciprofloxacina	0.62	0.234	62.3
	Doxiciclina	0.65	0.42	35.4
	Eritromicina	0.58	0.297	48.8
	Erotromicina-H ₂ O	2.025	0.59	70.9
	Metronidazol	0.09	0.055	38.9
	Norfloxacin	0.115	0.0526	54.3
	Ofloxacin	0.482	0.171	64.5
	Roxitromicina	0.78	0.472	39.5
	Sulfametaxazol	0.32	0.264	17.5
	Sulfapiridina	0.492	0.081	83.5
	Tetraciclina	48	2.375	95.1
	Trimetoprima	0.43	0.424	1.4
<i>Antiepilépticos</i>	Carbamazepina	0.732	0.774	-5.7
	4-Aminoantipirina	1.517	0.676	55.4
	Antipirina	0.04	0.027	32.5
	Codeína	2.8605	1.93	32.5
	Diclofenaco	1.039	0.679	34.6
<i>Analgésicos y antiinflamatorios</i>	Ibuprofeno	13.482	3.48	74.2
	Indometacina	0.136		
	Ketoprofeno	0.483	0.333	31.1
	Ketorolaco	0.407	0.228	44
	Naproxeno	5.077	0.934	81.6
	Ácido clofíbrico	0.215	0.131	39.1
<i>Reguladores de grasa</i>	Ácido fenofíbrico	0.079	0.196	-148.1
	Bezafibrato	1.948	0.763	60.8
	Gemfibrozil	1.562	0.757	51.5
	Acebutolol	0.335		
	Atenolol	1.08	0.468	56.7
<i>Beta bloqueadores</i>	Celiprolol	0.44	0.28	36.4

	Metroprolol	1.535	0.679	55.8
	Propanolol	0.198	0.102	48.5
	Sotalol	1.667	0.79	52.6
Diuréticos	Furosemida	0.413	0.166	59.8
	Hidroclorotiazida	2.514	1.176	53.2
	Ácido amidotrizoico	2.5	2.494	0.2
	Diatrizoato	3.3	3.3	0
	Ácido Iotalamico	1.8	1.82	-1.1
Medio de contraste	Iopromida	9.205	2.014	78.1
	Iomeprol	6.05	1.606	73.5
	Iohexol	6.7	2.706	59.6
	Yopamidol	2.3	1.9	17.4
Cosméticos	Galaxolida	4.281	1.019	76.2
	Tonalida	0.878	0.21	76.1
Psicoestimulantes	Cafeína	56.634	1.771	96.9
	Paraxantina	26.722	0.836	96.9
Desinfectantes	Triclosan	0.852	0.198	76.8
Antidepresivos	Fluoxetina	5.85	0.112	98.1
Plastificantes	Dietil-ftalato	19.64	0.68	96.5
	Di- <i>n</i> -butil ftalato	12.44	0.52	95.8
	<i>n</i> -butilbencil-ftalato	9.17	0.7	92.4
Ftalatos	Bis(etilhexil)-ftalato	39.68	3.87	90.2
	Dimetil-ftalato	1.51	0.038	97.5
	Diisobutil-ftalato	5.98	5.24	12.4
	Bisfenol-A	2.07	0.6	71

La información presentada ilustra claramente como un gran número de compuestos no son removidos en su totalidad luego de pasar por los procesos de tratamiento, implicando que en efecto, pueden llegar a aguas naturales y potables fácilmente.

Por otro lado, Teijon et al. [30] también evaluaron la presencia de varios tipos de contaminantes emergentes en afluentes y efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR), en aguas subterráneas y aguas tratadas empleando procesos terciarios o avanzados. Los resultados de dicho informe (resumidos en la Figura 2) muestran que los productos farmacéuticos constituyen el grupo con mayor presencia, en cuanto a frecuencia y concentración, y después de tratamientos terciarios su

existencia en el agua aún continua siendo notable. Adicionalmente, se resalta que tanto los productos farmacéuticos como aquellos destinados al cuidado personal fueron detectados en aguas subterráneas, implicando que procesos como la infiltración e incluso la contaminación de los suelos puede contribuir al aumento en la concentración de CE en el medio ambiente, situación que genera gran preocupación dentro de la comunidad científica y entidades gubernamentales, dado que existe una alta posibilidad de que este tipo de sustancias lleguen a las plantas de potabilización y por ende al consumo humano, más aún cuando un porcentaje considerable de estos compuestos presentan una alta toxicidad y su potencial efecto nocivo sobre los diferentes organismos se hace cada día más evidente.

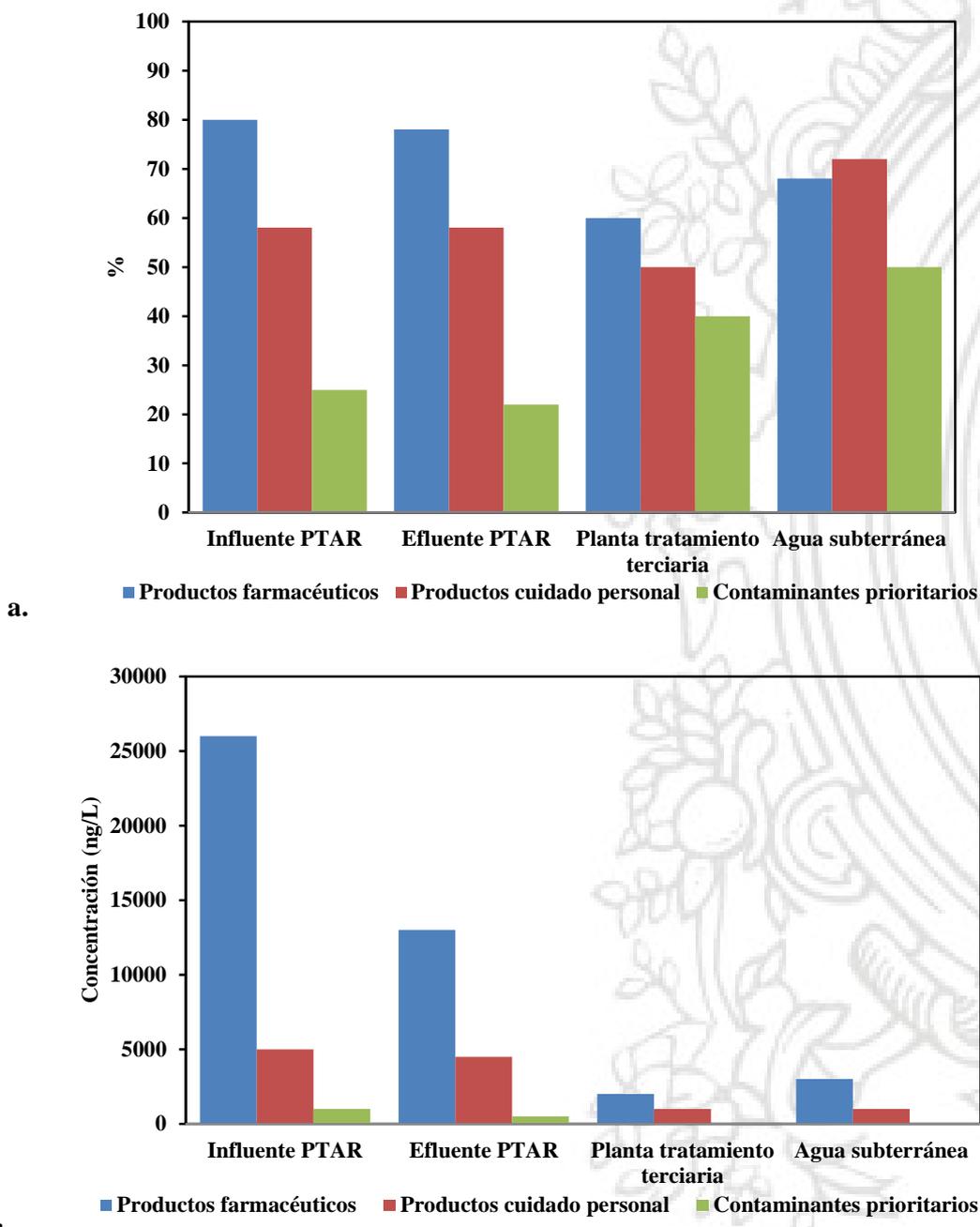


Figura 2 a. Frecuencia en la detección de CE de acuerdo al grupo de acción y tipo de agua, b. concentración detectada (valor medio) [30].

A nivel nacional, en lo referente a la presencia de contaminantes emergentes en el medio ambiente, son pocos los estudios realizados. Sin embargo, Martínez y Peñuela [31] reportaron la presencia de triclosan en algunos embalses del departamento de Antioquia, resultados coincidentes con lo expuesto por Gracia-Lor et al. [32], quienes evidenciaron la presencia en los mismos cuerpos de agua de diversos CE, incluyendo benzofenona, benzofenona-3, metil, etil y butil parabeno.

Enfocándose específicamente en los compuestos tipo alquil-parabenos y benzofenonas, en la literatura ha sido expuesto que los PB pueden encontrarse en ríos a concentraciones del orden de ng L^{-1} , debido a su continua incorporación a aguas recreacionales, aguas residuales urbanas e industriales, a través ya sea de descargas directas o aguas no tratadas. Adicionalmente, metil (MPB), propil (PPB) y butil parabeno (BPB) fueron detectados en lixiviados sin tratar a concentraciones alrededor de 3480-7930, 900-1820 y 420-470 ng L^{-1} , respectivamente [17,33]. Así mismo, ha sido demostrada la presencia de PB en aguas continentales, lo cual puede ser atribuido principalmente a las descargas industriales y domésticas, además, este hecho podría estar ligado a la presencia de efluentes procedentes de pozos sépticos [34–37]. Su presencia en sedimentos también ha sido evaluada tal como lo presenta la Tabla 3.

Tabla 3 Presencia de parabenos en sedimentos.

Compuesto	Concentración más alta reportada (ng/g)	Referencia
Metilparabeno (MPB)	476	[17,34]
Etilparabeno (EPB)	60	[17,34]
Propilparabeno (PPB)	64.5	[17,38]
Butilparabeno (BPB)	34	[17,38]
Otros parabenos	< 3	[38–42]

En cuanto al agua destinada para el consumo humano, un estudio llevado a cabo en España confirmó la presencia tanto de metilparabeno como del ácido *p*-hidroxibenzoico, uno de sus principales metabolitos [43,44]. Del mismo modo, Carmona et al. [17,34] demostraron la presencia de MPB, PPB y BPB en agua potable. Por último, en un estudio sobre la presencia de parabenos en un estuario de baja profundidad en Portugal, la concentración de MPB detectada estuvo en el rango 2.1-51 ng L^{-1} , mientras las concentraciones de EPB, PPB y BPB fueron de 6.7 ng L^{-1} , 7.9 ng L^{-1} y 7.1 ng L^{-1} respectivamente [45].

Por su parte las benzofenonas también han sido ampliamente detectadas en diferentes sistemas acuáticos, siendo la benzofenona-3 (BP3) la de mayor impacto ya que es ampliamente empleada en la manufactura de diferentes productos no sólo destinados al cuidado personal, sino también algunos

productos industriales [21]. La benzofenona-1 (BP1) ha sido reportada como un metabolito de la degradación ya sea biológica o química de la BP3 por ende ambos compuestos suelen encontrarse en los mismos compartimentos [46]. En cuanto a la benzofenona-2 (BP2) no hay muchos reportes que indiquen su presencia en diferentes cuerpos de agua, no obstante se estima que debido a que las BP pueden ingresar a éstos a través de actividades recreacionales, este compuesto puede estar presente en aguas superficiales [32]. Análisis de las aguas de ríos, lagos y piscinas de países europeos como España, Suiza, Eslovenia, Alemania e Inglaterra, y de naciones asiáticas como Corea y Japón indican que la presencia de benzofenona-3 y benzofenona-1 puede oscilar entre 2 y 400 ng L⁻¹ [18,21,47,48]. Además, como era de esperar, las aguas procedentes de las plantas de tratamiento son fuente de los compuestos tipo BP, es así como reportes indican que la concentración de los mismos en PTAR puede alcanzar aproximadamente los 1000 ng L⁻¹ [21]. Las benzofenonas de estudio en esta investigación también fueron detectadas por García et al [32] en aguas procedentes de plantas de tratamiento en España y en algunos embalses de Colombia. Finalmente, la BP3 también ha sido detectada en sedimentos de zonas costeras del Caribe colombiano, la zona de influencia del río Biobío en Chile y zonas aledañas a algunos ríos de Estados Unidos [21,49].

La información presentada muestra ampliamente que tanto parabenos como benzofenonas han sido introducidos en diferentes compartimentos ambientales, lo que implica que potencialmente diferentes especies de animales y plantas pueden verse afectadas dados los efectos endocrinos que llegarían a ocasionar dichos compuestos.

1.3.2. Remoción de contaminantes emergentes empleando procesos de oxidación avanzada

Para el tratamiento de contaminantes emergentes se han evaluado y propuesto diferentes técnicas, las cuales dependen del tipo de sustancia a tratar y de los parámetros de operación de cada una de ellas, por lo que se han reportado procesos basados en principios fisicoquímicos, procedimientos biológicos, y algunos tratamientos avanzados. De esta forma Bolong et al. [8] y Westerhoff et al. [50] presentaron algunos de los resultados más importantes sobre el uso de varios procedimientos y su desempeño en la búsqueda de minimizar la concentración de contaminantes emergentes presentes en diferentes matrices. En este sentido, la Tabla 4 presenta las anotaciones más importantes según lo reportado por dichos autores.

Tabla 4 Procedimientos empleados en la remoción de contaminantes emergentes [8,50].

Técnica empleada	Desempeño en la remoción
<i>Coagulación empleando sulfato de aluminio o de hierro</i>	Menos del 20% de remoción de compuestos orgánicos presentes en el agua, desempeño

	asociado especialmente al tamaño de partícula y a la presencia de sustancias hidrofóbicas.
<i>Ablandamiento con cal</i>	En un rango de pH entre 9 y 11, se alcanzó una degradación menor al 20% de un grupo considerable de compuestos orgánicos.
<i>Remoción empleando carbón activado</i>	Más del 90% de remoción de varios contaminantes emergentes. En el caso de sustancias como el ibuprofeno, los porcentajes oscilan entre el 40 y el 60%.
<i>Biodegradación</i>	La remoción depende de la biodegradabilidad de los compuestos tratados y el tiempo de retención.
<i>Cloración</i>	Capaz de remover cerca del 90% de algunos compuestos con anillos aromáticos en su estructura, aunque es un método poco sostenible debido a la posible formación de cloro y sustancias cloradas durante el proceso.
<i>Ozonización</i>	Desempeño similar a la cloración pero con velocidades de remoción ligeramente mayores.

Por otro lado, los procesos de oxidación avanzada posiblemente constituyan en un futuro próximo uno de los recursos tecnológicos más utilizados en el tratamiento de aguas contaminadas con productos orgánicos que no sean tratables mediante técnicas convencionales debido a su elevada estabilidad química y baja biodegradabilidad [51–54]. Adicionalmente, en las últimas décadas, este tipo de procedimientos ha recibido un interés creciente en el tratamiento de aguas residuales debido a su potencial de convertir contaminantes orgánicos en compuestos biodegradables, así como la desinfección, decoloración y desodorización de efluentes. Un requisito previo para el uso seguro de POA es la prevención y reducción de la formación de subproductos y por lo tanto cada aplicación particular necesita viabilidad y estudios de validación en el laboratorio y pruebas piloto antes de la aplicación [54].

La Figura 3 presenta el número de publicaciones científicas relacionadas con los procesos de oxidación avanzada y contaminantes emergentes presentadas durante los últimos años. En ella se aprecia una tendencia ascendente, indicando de esta manera que los POA han ido despertando el interés de diversos grupos de investigación que ven en ellos una alternativa eficaz para eliminar un amplio número de compuestos orgánicos y más aún si se trata de sustancias que no pueden ser removidos a través de métodos convencionales o procesos biológicos.

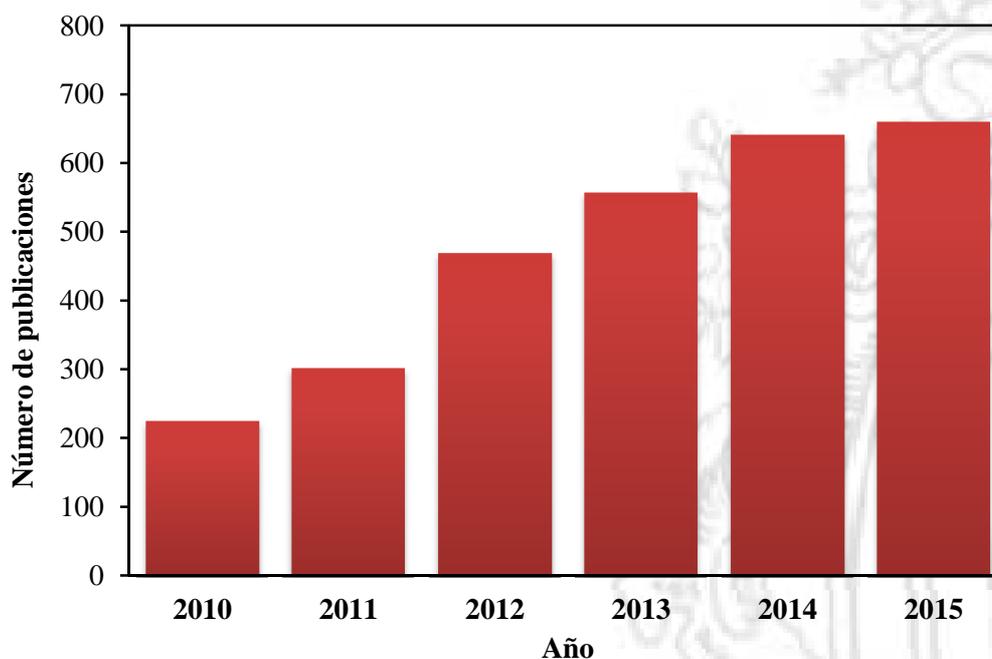


Figura 3 Número de publicaciones científicas sobre POA y tratamiento de contaminantes emergentes. Período Enero 2010-Diciembre 2015. Fuente: Base de datos Scopus.

Yang et al. [55] presentaron una lista de diferentes CE tratados mediante procesos de oxidación avanzada tales como la fotocatalisis, procesos tipo Fenton, sistemas electroquímicos, entre otros. La Tabla 5 presenta algunos de los aspectos claves de dicho informe, en el que resalta que los PAO son métodos capaces de degradar una variada cantidad de compuestos orgánicos, incluyendo antibióticos, hormonas, psicoestimulantes y aditivos industriales.

Tabla 5 Eliminación de CE empleando diferentes procesos de oxidación avanzada.

Sustancia(s)	Porcentaje de remoción (%)	Método	Referencias
Etinilestradiol, bisfenol A, 17β-Estradiol	> 99	Oxidación con Fe(VI)	[55,56]
Bisfenol A	100	Ultrasonido + UV+ Fe(II)	[55,57]
Bisfenol A, nonilfenol, estrona, 17β -estradiol	30.7-96.2	Oxidación con Fe(VI) y Electroquímica	[55,58]

17α-etinilestradiol	98.5	Ozonización	[55,59]
Etinilestradiol, bisfenol A, 17β-Estradiol	> 90	UV/ H ₂ O ₂	[55,60]
Cafeína	100	Ozono	[55,61]
Equilina	80-90	Ultrasonido	[55,62]
Antibióticos	95	Ozono, UV	[55,63]
Bisfenol A	100	Fotocatálisis heterogénea con TiO ₂	[55,64]
Decabromodifenil éter	90	UV/ H ₂ O ₂	[65]
Amoxicilina	> 80	Ultrasonido	[66]
Colorantes textiles	100	Fotocatálisis heterogénea con TiO ₂	[67]
Ácido 2,4- diclorofenoxiacético	100	Foto-Fenton	[68]

Específicamente, en cuanto al estudio de la degradación de contaminantes emergentes empleando la técnica de foto-Fenton, se han evaluado decenas de compuestos, entre ellos el acetaminofén, el ibuprofeno, la cafeína, la atrazina, entre otros, obteniéndose altos porcentajes de degradación, donde la naturaleza del contaminante y los intermediarios que se formen durante la oxidación son decisivos al momento de evaluar el rendimiento del procedimiento [69–71].

El número de publicaciones científicas relacionadas con el empleo del proceso foto-Fenton ha ido aumentando paulatinamente en los últimos años como lo indica la Figura 4, lo cual es muestra del potencial uso de este procedimiento en la búsqueda de soluciones a la problemática ocasionada por la presencia de contaminantes emergentes en los cuerpos de agua.

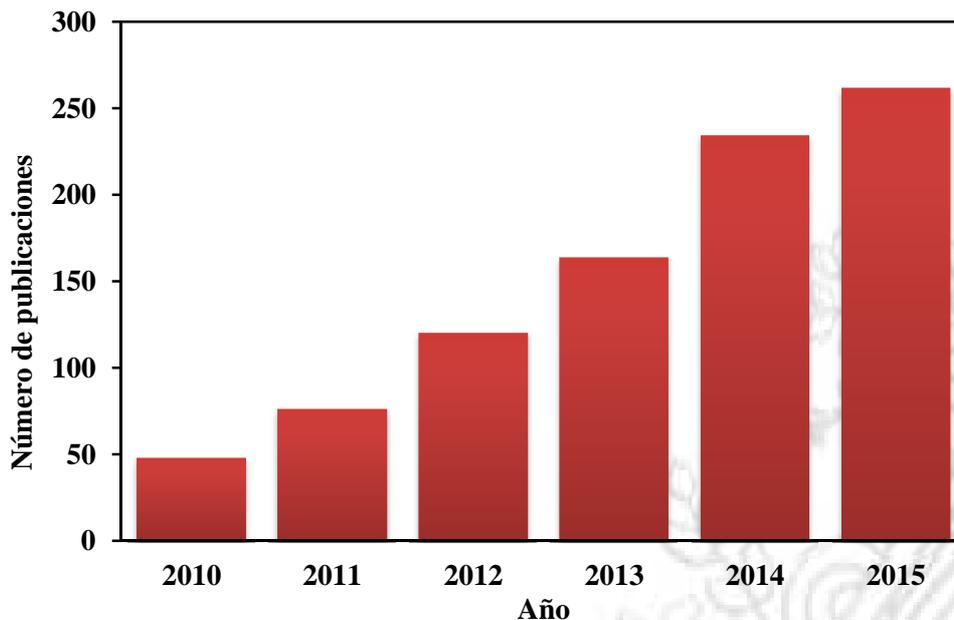


Figura 4 Número de publicaciones científicas sobre el uso de foto-Fenton en el tratamiento de contaminantes emergentes. Período Enero 2010-Diciembre 2015. Fuente: Base de datos Scopus.

Por su parte, en los procesos de fotocatalisis heterogénea han sido empleados diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones foto-sensibilizadas como, por ejemplo, TiO_2 , ZnO , CdS , óxidos de hierro, WO_3 , ZnS , etc. En general, estos compuestos son económicamente asequibles, e incluso muchos de ellos participan en procesos químicos en la naturaleza. Adicionalmente, la mayoría de estos materiales ofrecen la ventaja de que pueden excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la luz solar. Los fotocatalizadores más investigados son los óxidos metálicos, particularmente, el TiO_2 , el cual presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UV-A) [72].

El número de compuestos que a nivel de laboratorio han sido degradados mediante fotocatalisis con TiO_2 también puede ser contado por centenares. Además, resulta notable que el número de publicaciones realizadas sobre este tema haya sido creciente durante los últimos años (Figura 5). Entre las sustancias evaluadas se encuentran un gran número de contaminantes emergentes como el acetaminofén, la atrazina, el ibuprofeno, el diclofenaco y el triclosan, alcanzándose la mineralización completa de cada uno de ellos y de muchas otras sustancias de carácter orgánico [73], es así como la fotocatalisis heterogénea con óxido de titanio se ha ido convirtiendo en una de las más prometedoras vías para la degradación/remoción de contaminantes presentes en recursos hídricos, especialmente en aguas residuales, subterráneas y potables.

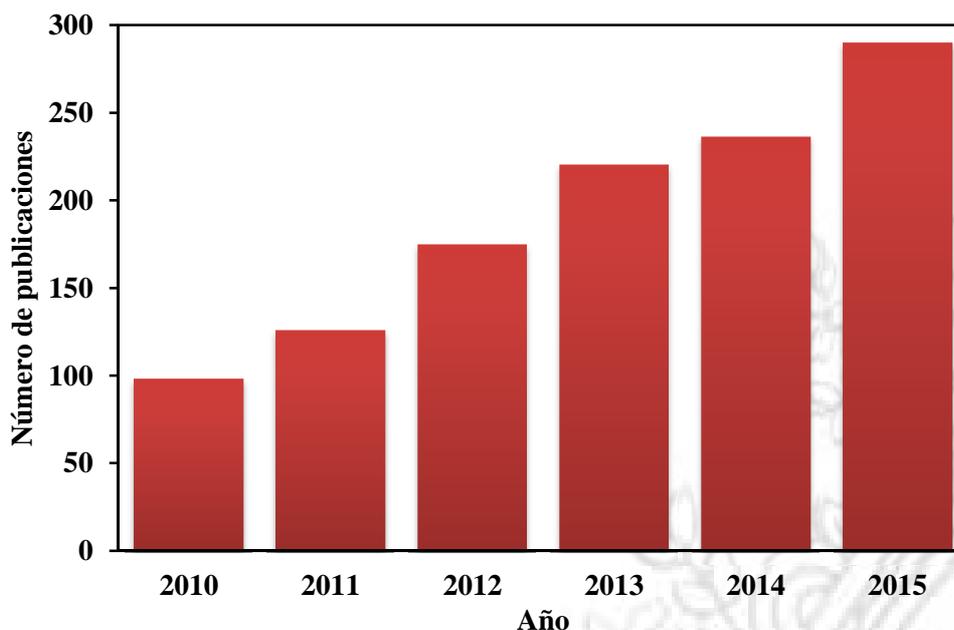


Figura 5 Número de publicaciones científicas sobre el uso de la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 en el tratamiento de contaminantes emergentes. Período Enero 2010-Diciembre 2015.

Fuente: Base de datos Scopus.

En la fotocatalisis heterogénea, la excitación del catalizador promueve la generación de un par electrón-hueco, el cual eventualmente va a propiciar la formación de radicales hidroxilo o la oxidación directa de la materia orgánica. Sin embargo la recombinación de electrones y huecos es una de las etapas indeseables durante el proceso pues reduce la posibilidad de degradar el compuesto de interés, por lo tanto, la adición de oxidantes externos, tales como peróxido de hidrógeno constituye una alternativa para evitar dicho fenómeno [74].

Entre tanto, algunos de los métodos empleados por diferentes grupos de investigación para remover BP de soluciones acuosas, han sido la oxidación con ferrato (VI), UV/ H_2O_2 , oxidación empleando ozono y peroxono, fotodegradación y degradación fúngica, cuya eficiencia depende principalmente de los diferentes parámetros experimentales involucrados en cada proceso [75–78]. Aunque se debe destacar que la mayoría de reportes se enfocan en la remoción de benzofenona-3, dada su alta aplicación en la obtención de diferentes productos no sólo destinados al cuidado personal sino también algunos con aplicaciones industriales. No obstante, Gago-Ferrero et al. [76] evaluaron la degradación de BP1 empleando hongos de pudrición blanca, método que resultó efectivo, logrando remover aproximadamente un 99% del compuesto en menos de 24 horas.

Por otro lado, diversos métodos han sido evaluados en el tratamiento de diferentes parabenos, incluyendo la Ozonización, degradación foto-sensibilizada, fotólisis con luz UV, el proceso UV/ H_2O_2

y la adsorción, alcanzándose altos desempeños, los cuales se ven influenciados por aspectos como el pH, la concentración del sustrato, el tiempo de reacción, etc. [13,79,80].

Con base en la revisión bibliográfica realizada, se hace notorio que aún no ha sido evaluado el potencial de algunos procesos de oxidación avanzada en la remoción de compuestos orgánicos tipo alquil-parabeno y tipo benzofenona. En este sentido, tal y como fue mencionado, la BP3 se ha convertido en el compuesto de referencia dentro de las BP para analizar la efectividad que pueden llegar a tener diversos procesos tanto químicos como biológicos en la eliminación de filtros UV. No obstante, a la fecha no ha sido reportado el papel que podrían desempeñar los procesos foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea con TiO_2 en la remoción tanto de BP3 como de sus similares BP1 y BP2. Por otro lado, en lo que respecta al metilparabeno y etilparabeno, debido a su amplio uso en la manufactura de diferentes productos de consumo masivo, y a que la discusión alrededor de su toxicidad sobre varias especies ha sido ampliamente abordada durante los últimos años, el número de métodos empleados tanto a escala de laboratorio como de planta piloto para su eliminación de soluciones acuosas ha sido mayor, incluyendo el uso de procesos fotocatalíticos tanto de naturaleza heterogénea como homogénea [13,79,80]. Sin embargo, el presente proyecto de investigación pretende no sólo evaluar la eficiencia de los procesos foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea a nivel de laboratorio, sino también determinar las condiciones que bajo los rangos experimentales evaluados, conduzcan a un mayor porcentaje de remoción de cada compuesto y ejecutar pruebas a escala de planta piloto empleando un colector solar. Adicionalmente, en el caso específico de la fotocatalisis heterogénea no sólo se considerará el proceso convencional radiación de luz/ TiO_2 sino que también se estudiará la influencia que podría llegar a tener la presencia de peróxido de hidrógeno en el sistema.

Lo anterior, permite concluir que los contaminantes emergentes son compuestos que necesitan ser estudiados debido al potencial efecto nocivo que pueden generar sobre los seres vivos y su presencia confirmada en diferentes ecosistemas. En el caso puntual de las benzofenonas y alquil-parabenos, ya se han reportado evidencias de dicho impacto a nivel de laboratorio, las cuales demuestran sus efectos sobre el sistema endocrino y demás órganos, ocasionando alteraciones en funciones reproductivas y glandulares, lo cual alerta sobre las consecuencias que podrían llegar a tener dichas sustancias sobre el hombre y demás organismos que habitan los cuerpos de agua. Por otro lado, los procedimientos de oxidación avanzada foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{radiación de luz}$) y fotocatalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{radiación de luz}$), son alternativas que potencialmente podrían ser empleadas en aras de remover este tipo de sustancias.

1.4. OBJETIVOS

Teniendo en cuenta lo discutido hasta ahora a lo largo de este documento, las metas de este proyecto de investigación fueron:

1.4.1. Objetivo general:

Evaluar el potencial de aplicación de los procesos de oxidación avanzada, foto-Fenton y fotocátalisis heterogénea con TiO_2 , en la degradación de los disruptores endocrinos tipo *alquilparabeno*: metil y etil parabeno; y tipo *benzofenona*: benzofenona 1, 2 y 3, en soluciones acuosas.

1.4.2. Objetivos específicos:

- Determinar la cinética de remoción de cada contaminante tras el empleo de los procesos foto-Fenton y fotocátalisis heterogénea.
- Evaluar el efecto de parámetros como el pH, la concentración del catalizador/reactivo Fenton, la presencia de peróxido de hidrógeno y la concentración inicial del sustrato en la degradación de los disruptores endocrinos de interés.
- Identificar algunos de los productos intermedios generados tras el empleo de los procesos foto-Fenton y fotocátalisis heterogénea durante la remoción de los contaminantes emergentes seleccionados, y proponer una posible ruta de degradación de los mismos.
- Comparar los resultados de degradación obtenidos en ambos procesos de oxidación avanzada, teniendo como criterios la eficiencia, tipo de subproductos y tiempo de reacción.
- Llevar a cabo la remoción de los disruptores endocrinos en un reactor a escala piloto empleando luz solar directa como fuente de radiación.
- Evaluar la eficiencia de cada sistema para el tratamiento de aguas que contengan una mezcla de cada familia orgánica.

CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

2.1. CONTAMINANTES EMERGENTES

2.1.1. Generalidades

Se denominan contaminantes emergentes a los productos químicos, tanto naturales como sintéticos, cuya presencia en el medio ambiente no se mide ni controla, pero que puede producir efectos perjudiciales tanto en el medio que los contiene como en la salud humana [8]. Asimismo, como fue mencionado previamente, la información concerniente a su presencia en los diferentes ecosistemas es limitada, lo que justifica el hecho de que no hayan sido regulados, y que la disponibilidad de métodos para su detección, control y monitoreo sea limitada [2]. Los CE comprenden una amplia gama de compuestos químicos, incluyendo fármacos, drogas de abuso, productos del cuidado personal, esteroides, hormonas, surfactantes, compuestos perfluorados, retardantes de llama, plastificantes y aditivos industriales. Además, recientemente los nanomateriales, el 1-4-Dioxano y productos para el tratamiento de aguas (subproductos generados en procesos de desinfección de piscinas) han sido incluidos dentro de esta categoría [6].

La forma, directa o indirecta, en que los diferentes compuestos orgánicos ingresan al medio ambiente depende de su patrón de uso y vía de introducción (eliminación de desechos domésticos, industriales y agrícolas, excreción renal, derrames accidentales, etc.). Luego que dichas sustancias ingresan a las diversas matrices ambientales, pueden ser distribuidos a los diferentes ecosistemas ya sea a través de corrientes hídricas, el aire o infiltración en el suelo [6,7,81].

Los CE en general, pueden sufrir diversas transformaciones en los diferentes compartimientos ambientales, a través de procesos como la biodegradación, la hidrólisis y la foto-transformación, lo cual contribuye a su eliminación. Además, dependiendo de la matriz ambiental (agua subterránea o superficial, sedimentos, etc.), son propensos a experimentar diferentes cambios, generando subproductos que pueden llegar a tener una toxicidad diferente a la del compuesto inicial, situación que también puede presentarse al interior de las plantas de tratamiento y de potabilización, donde los diferentes procesos empleados para purificar los efluentes implican el uso de sustancias que al reaccionar con los contaminantes orgánicos pueden generar diversidad de metabolitos. Por ejemplo, en el caso de los etoxilatos de nonilfenol, éstos pueden ser degradados biológicamente, generando nonilfenol, un compuesto mucho más persistente y con potencial efecto estrogénico sobre diferentes organismos [3,6,9].

Por otro lado, a pesar de los grandes avances en términos de detección, monitoreo y análisis de diferentes contaminantes emergentes, es necesario continuar trabajando en el desarrollo y

perfeccionamiento de técnicas que faciliten su identificación en los diversos compartimientos ambientales, incluyendo su presencia en tejidos y fluidos animales y humanos; así mismo, es relevante evaluar su eco-toxicidad y bioacumulación, parámetros que permiten predecir su potencial efecto sobre diferentes organismos y probabilidad de permanecer en diferentes ecosistemas [10].

2.1.2. Clasificación de los contaminantes emergentes

Como se mencionó previamente, una notable cantidad de compuestos químicos han sido catalogados como contaminantes emergentes. De esta manera, existen varios parámetros bajo los cuales se pueden clasificar este tipo de sustancias. La Tabla 6 presenta una de las clasificaciones más aceptada, la cual está basada en sus diferentes usos.

Tabla 6 Clases de Contaminantes Emergentes [6].

Tipo de compuestos	Ejemplos
Drogas de abuso	Anfetaminas, cocaína, tetrahidrocanabinol.
Retardantes de llama	Cloroalcanos, hexabromociclododecano, difenil éteres polibromados (PBDEs), tetrabromuro de Bisfenol A, tris (2-cloroetil) fosfato.
Aditivos de la gasolina	Dialquil éteres, metil- <i>t</i> -butil éter.
Agentes y aditivos industriales	Agentes quelantes, sulfonatos aromáticos.
Productos del cuidado personal (Fragancias, repelentes de insectos, jabones, protectores solares, agentes antimicrobianos).	Benzofenonas, N-N-dietiltoluoamida, metilbenciliden, almizcles poli y macro cíclicos, triclosan, parabenos.
Productos farmacéuticos (Analgésicos y anti-inflamatorios, antimicrobianos, antiepilépticos, reguladores de grasa, psicoestimulantes, medicamentos de uso psiquiátrico, medicamentos cardiovasculares (anti-hipertensivos), medicamentos anti-tumorales, medios de contraste).	Acetaminofén, ácido acetilsalicílico, diclofenaco, carbamazepina, diazepam, benzafibrato, iopromida, iopamidol.

Hormonas y esteroides	Dietilestilbestrol, estradiol, estriol, estrona.
Surfactantes y sus metabolitos	Alquilfenoles etoxilados, alquilfenoles (nonilfenol y octilfenol), carboxilatos de alquilfenol.
Nuevas clases	Nanomateriales, 1-4-dioxano, productos de desinfección.

2.1.3. Ingreso de contaminantes emergentes al medio ambiente

Los contaminantes emergentes pueden ingresar a los diferentes compartimientos ambientales a través de diversas vías. En este sentido, las propiedades fisicoquímicas (solubilidad en agua, presión de vapor y polaridad) de cada compuesto determinan su comportamiento en los ecosistemas. La mayor fuente de CE la constituyen los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales, seguidas de la escorrentía (procedente de zonas urbanas y rurales, áreas agrícolas, ganaderas y mineras, etc.) y la deposición atmosférica [6,10].

Los medicamentos destinados a uso veterinario, utilizados para el tratamiento y prevención de enfermedades en la agricultura y ganadería se introducen deliberadamente en el medio ambiente a través de las excretas de los animales. Posteriormente, tanto medicamentos como sus metabolitos son propensos a contaminar el suelo y las aguas subterráneas, ya sea por medio de absorción directa (suelos) o a través de lixiviación o escorrentía.

Los productos farmacéuticos por su parte, ingresan a los sistemas acuáticos, después de la ingestión y posterior excreción, ya sea en su forma original o como metabolito a través de las corrientes de salida de las PTAR, lo que implica que subsecuentemente pueden llegar a las aguas superficiales como ríos o arroyos, a los cuales también suelen ser introducidos por medio de escorrentía, mientras a las aguas subterráneas pueden serlo a través de lixiviación o infiltración [6].

Los productos destinados al cuidado personal (PCP) son descargados a través de corrientes domésticas (por ejemplo, desagües de la ducha), y luego pueden pasar a través de las PTAR, donde no sufren ninguna modificación, y alcanzar a los recursos hídricos [6,12].

La Figura 6 esquematiza la distribución de CE y sus principales transformaciones en el medio ambiente.

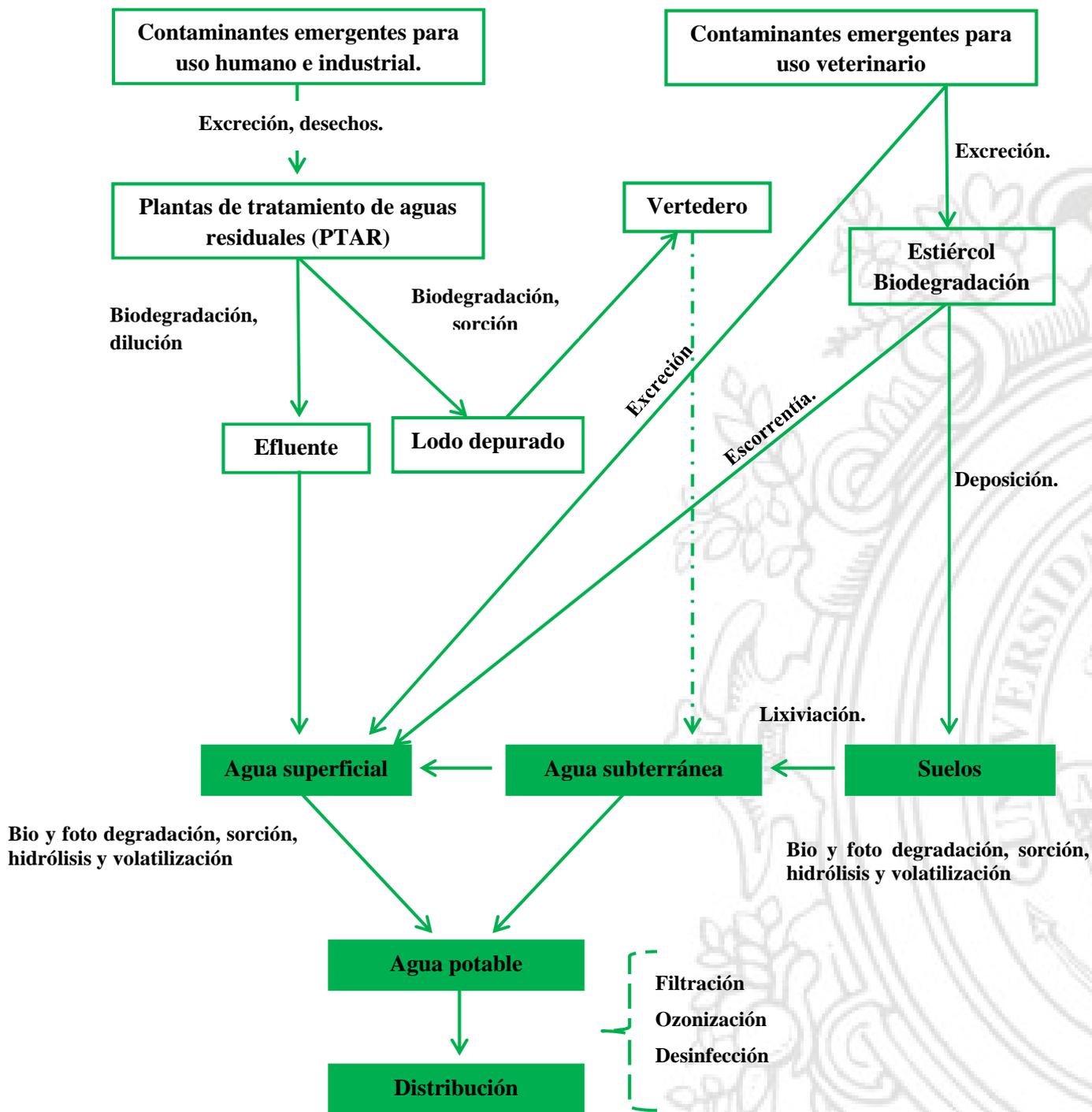


Figura 6 Distribución de contaminantes emergentes y sus principales transformaciones en el medio ambiente [6].

2.1.4. Efecto de los contaminantes emergentes sobre la salud de los seres vivos

A pesar de su baja concentración en los diferentes ecosistemas (partes por billón o trillón), los contaminantes emergentes pueden afectar la salud de los seres humanos y de especies animales, alterando su sistema endocrino y bloqueando o perturbando las funciones hormonales, razón por lo cual su presencia ha generado un alto grado de atención y preocupación [8].

Entre las evidencias de dichas consecuencias tenemos el caso del bisfenol A, compuesto empleado en la elaboración de empaques, resinas epóxicas y plásticos policarbonados en general, el cual ha manifestado efectos estrogénicos y hormonales que se asocian con el aumento en el riesgo de generación de cáncer de mama, además se ha reportado que actúa como un antiandrógeno causando efectos secundarios feminizadores en hombres [4]. Por otro lado, los ftalatos o ésteres de ftalato utilizados como plasticidas, pueden generar complicaciones en embarazos de diferentes especies de mamíferos. De igual forma, se ha reportado que el diclofenaco afecta a los tejidos de las branquias y de los riñones de algunas especies de peces de agua dulce, lo que sugiere un posible riesgo para este tipo de poblaciones [4,8].

Por su parte, en el caso de los pesticidas, se tiene al dicloro-difenil-tricloroetano (DDT) cuya presencia se asocia con el adelgazamiento en la cáscara de huevo de diferentes especies ovíparas, daños en las funciones reproductivas del hombre, así como cambios en su comportamiento. Otro pesticida, el penconazol, es un fungicida que puede afectar la tiroides, la próstata y tamaño de testículos [8].

Adicionalmente, la exposición a compuestos organoclorados y bifenilos policlorados (PCB) ha impactado negativamente la reproducción y las funciones inmunológicas de focas causando la disminución de dicha población. En este mismo sentido, la presencia de antibióticos como la penicilina, las sulfonamidas y tetraciclinas puede causar resistencia en patógenos bacterianos.

En general, los efectos relacionados con la exposición a diversos CE sobre diferentes especies animales han sido reportados ampliamente. Sin embargo, en el caso de las consecuencias reales sobre los seres humanos aún no existe total claridad y se requiere una mayor investigación. No obstante, algunos resultados revelan que la salud humana puede verse afectada al exponerse a diferentes disruptores endocrinos, lo cual tiene asociados trastornos entre los que se incluye disminución en la cantidad de espermatozoides en el hombre, aumento en la probabilidad de sufrir de cáncer de testículo, de próstata, de ovario y de pecho, así como alteraciones diversas en las funciones reproductivas [7,8,12].

2.2. PRODUCTOS DESTINADOS AL CUIDADO PERSONAL

Los productos del cuidado personal son elaborados para uso directo sobre el cuerpo humano. En general, están dirigidos a alterar el olor, el aspecto, el tacto, y no deben mostrar actividad bioquímica significativa. Muchos de estos productos son usados como ingredientes activos o preservativos en cosméticos, elementos de aseo personal o fragancias [82].

La categoría PCP incluye diferentes tipos de compuestos químicos tales como los analgésicos, reguladores de grasas, hormonas sintéticas, esteroides, fragancias y protectores solares, los cuales son

empleados en la manufactura de champús, cosméticos, cremas faciales, desodorantes, etc. Algunos de estos compuestos se han relacionado con diversos efectos adversos sobre la salud de diferentes organismos y ecosistemas, incluyendo alteraciones endocrinas, resistencia a los antibióticos, entre otras [12,83].

La mayoría de estas sustancias, ya sea en su forma original o su forma biológicamente alterada (metabolitos), son descargadas en las aguas residuales y conducidos a las PTAR, en las cuales pueden sufrir mineralización (conversión de la materia orgánica en dióxido de carbono y agua), ser biodegradados o no sufrir ninguna transformación luego de los diferentes procesos de purificación. En este sentido, muchos PCP han sido detectados frecuentemente en aguas superficiales a niveles incluso mayores de 1 mg L^{-1} [12,83].

En general, el uso continuo y generalizado de PCP ha traído como consecuencia la liberación de grandes cantidades de sustancias químicas al medio ambiente, comprobándose su presencia en efluentes de aguas residuales, aguas superficiales e incluso aguas potables. La Figura 7 ilustra algunas fuentes de ingreso de CE a los diferentes ecosistemas, siendo las descargas domésticas, hospitalarias e industriales las más relevantes.

Los alquil-parabenos y benzofenonas están incluidos en el grupo de contaminantes emergentes tipo PCP, dado a que sus principales usos están enfocados en el desarrollo de productos tales como bloqueadores solares, cremas faciales, cosméticos, antibacteriales, etc.

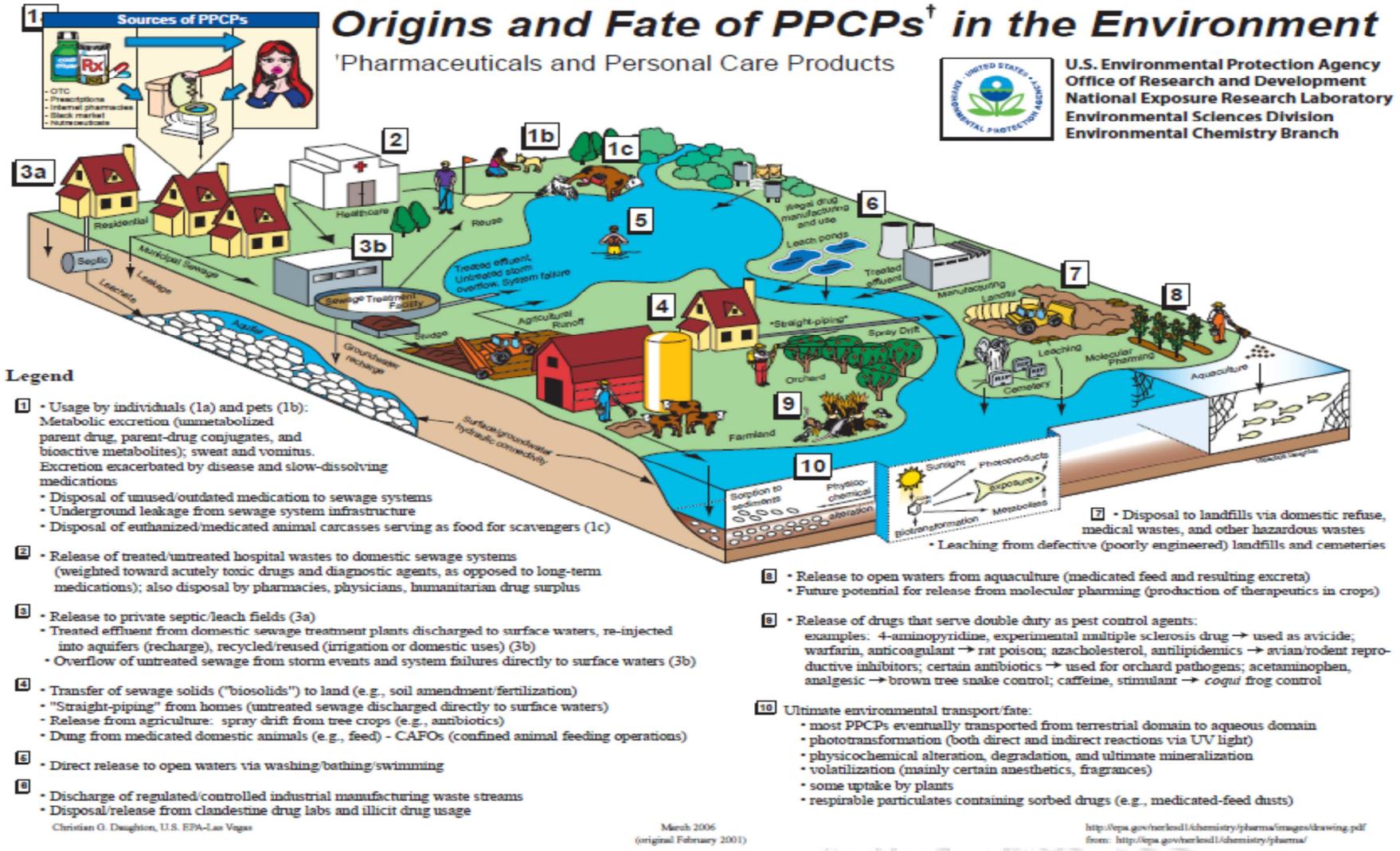


Figura 7 Fuentes de ingreso de PCP al medio ambiente. Fuente: Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA).



2.2.1. Alquil-parabenos

Los parabenos (PB) son ésteres del ácido *p*-hidroxibenzoico (Figura 8), empleados principalmente como preservantes antimicrobianos en la elaboración de cosméticos, alimentos y diversos productos destinados al cuidado personal debido a su amplia actividad contra bacterias, mohos y levaduras; su bajo costo y alta estabilidad a diferentes pH [13,17,84,85]. A medida que aumenta la cadena del grupo éster, la actividad antimicrobiana es mayor, pero la solubilidad en agua disminuye. Son principalmente activos sobre bacterias Gram-positivas y tienen menor efecto sobre esporas bacterianas y ninguno sobre virus y micobacterias [86]. No obstante, los PB, incluyendo al metilparabeno (MPB) y el etilparabeno (EPB), han sido clasificados como potenciales disruptores endocrinos [85]. En este sentido, estudios *in vivo* e *in vitro* han confirmado que este tipo de compuestos pueden presentar actividad estrogénica e incentivar cierta respuesta cancerígena a nivel celular, lo cual parece estar asociado con el número de carbonos del grupo alquilo [14,80].

Adicionalmente, su uso masivo ha facilitado su introducción a diferentes cuerpos de aguas (ríos, lagos, etc.) e incluso ha sido reportado que pueden estar presentes en agua destinada a consumo humano, aire, polvo y suelos. De igual modo, su presencia en efluentes originados en plantas de tratamiento revela que no pueden ser eliminados completamente a través del uso de tratamientos convencionales [13,17].

Finalmente, los PB también han sido detectados en fluidos humanos como la orina, el suero sanguíneo y la leche materna, lo cual está asociado a la absorción cutánea o la ingesta involuntaria de este tipo compuestos [85,87].

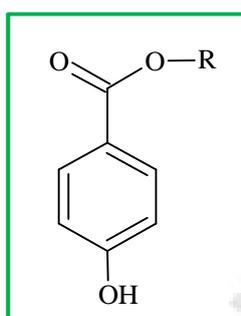


Figura 8 Estructura química general de un parabeno, donde R corresponde a un grupo alquilo.

2.2.2. Benzofenonas

Los filtros UV son compuestos orgánicos o inorgánicos usados en la elaboración de PCP con el propósito de filtrar la radiación ultravioleta. Diversos compuestos con estas propiedades son componentes característicos de cremas antisolares, champús, y otros productos de cuidado personal de uso diario, adicionalmente pueden ser empleados en productos farmacéuticos, plásticos y aplicaciones industriales con el fin de garantizar su estabilidad ante los rayos lumínicos [88]. En general, este tipo

de compuestos han sido reportados como fotoestables y altamente lipófilicos, por lo que tienen la tendencia a bioacumularse en el medio ambiente, en los seres humanos y en la fauna [89].

Las benzofenonas son compuestos orgánicos ampliamente empleados como filtros UV, debido a su capacidad de absorber, con baja transformación, radiación ultravioleta de los tipos UV-A (ultravioleta de onda larga) y UV-B (ultravioleta de onda media). A esta familia orgánica pertenecen más de 12 compuestos, los cuales se caracterizan por poseer en su estructura una cetona aromática (dos anillos bencénicos, Figura 9) con diferentes sustituyentes (heteroátomo, grupo funcional o grupo alquilo) [75,90].

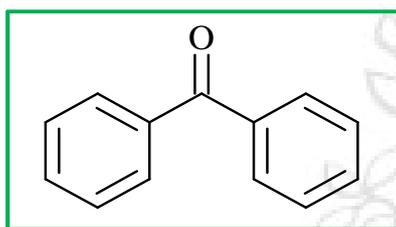


Figura 9 Estructura química básica de las benzofenonas.

La benzofenona-3 (2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, BP3) ha sido por mucho tiempo el compuesto tipo BP más empleado en diferentes formulaciones industriales y cosméticas, sin embargo, la benzofenona-1 (2,4-dihidroxi-benzofenona, BP1) y la benzofenona-2 (2,2',4,4'-tetrahidroxi-benzofenona, BP2) también hacen parte de un sinnúmero de PCP y aditivos industriales [91].

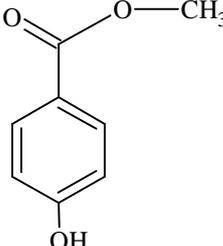
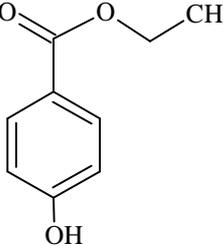
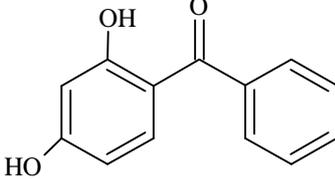
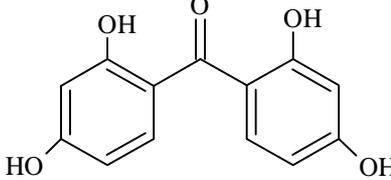
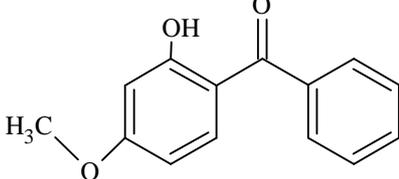
En general, las BP han sido asociadas con una probable actividad disruptora sobre diferentes funciones de diversos organismos [21]. En este sentido, algunos estudios indican que la exposición a elevados niveles de compuestos tipo benzofenona puede estar ligada a trastornos relacionados con la producción de estrógenos, como es el caso de la endometriosis en mujeres [92,93]. Así mismo, la administración oral y dérmica de BP3 a poblaciones de ratones mostró alteración en diferentes órganos como hígado y riñones y se presume que podría ser causa de eczema de contacto, melanoma y cáncer de mama ya que un alto porcentaje de este compuesto puede penetrar la piel y alcanzar el torrente sanguíneo [16,94]. Así mismo, ha sido reportado que en humanos y animales, BP3 puede ser metabolizada, generando BP1, la cual tiene una actividad estrogénica mucho mayor. Adicionalmente, en cuanto a la BP2, ésta también ha sido asociada con trastornos estrogénicos, los cuales pueden alterar el balance hormonal de diferentes especies incluyendo peces de agua dulce [93].

La inmersión de BP en diferentes cuerpos de agua puede producirse directamente a través del lavado de la piel y ropa durante actividades recreativas como la natación, o indirectamente a través de las plantas de tratamiento de aguas residuales las cuales no cuentan con el diseño apropiado para removerlas de las diferentes corrientes que las contienen como producto de procesos tales como lavandería, las duchas o la excreción renal después de absorción oral o percutánea [18–21]. De esta

manera, las BP han sido detectadas en aguas residuales, lagos, zonas costeras, ríos y sedimentos [21,91].

La Tabla 7 presenta algunas de las características de los compuestos tipo alquil-parabeno y benzofenona objeto de estudio en este proyecto de investigación.

Tabla 7 Características de los PCP de interés en este proyecto de investigación.

Compuesto	Estructura molecular	Formula Química	CAS	pK _a *	Solubilidad en agua a 25°C (mg L ⁻¹)
MPB		C ₈ H ₈ O ₃	99-76-3	8.17 [17]	2500 [17]
EPB		C ₉ H ₁₀ O ₃	120-47-8	8.22 [17]	885 [17]
BP1		C ₁₃ H ₁₀ O ₃	131-56-6	7.53 [21]	235.6 [95]
BP2		C ₁₃ H ₁₀ O ₅	131-55-5	6.98 [96]	399 [95]
BP3		C ₁₄ H ₁₂ O ₃	131-57-7	8.06 [75]	68.56 [95]

* Constante de disociación ácida -Log K_a

2.3. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

2.3.1. Generalidades

Los procesos de oxidación avanzada se basan en procesos rédox capaces de producir cambios profundos en la estructura química de una gran diversidad de compuestos orgánicos. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores, quienes definieron los POA como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical libre hidroxilo ($\text{OH}\bullet$), el cual puede ser generado por procesos fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y que posee alta efectividad para la oxidación de compuestos orgánicos recalcitrantes, con constantes de reacción por lo general en el orden de 10^6 - 10^{12} $\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [72,97].

Algunas tecnologías avanzadas de oxidación, como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas, recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados. [72].

La versatilidad de los POA se ve favorecida por el hecho de que ofrecen diferentes mecanismos para la producción de radicales $\text{OH}\bullet$, como son la fotocatalisis heterogénea, la utilización del reactivo de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), el foto-Fenton, el tratamiento $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, la ozonización (O_3/UV), etc. [52,57,72].

La eficiencia de este tipo de procesos se debe a que, en general, los procedimientos involucrados poseen una mayor factibilidad termodinámica y una alta velocidad de oxidación debido a la participación de radicales. El radical hidroxilo, por ejemplo, posee propiedades adecuadas para atacar a la gran mayoría los compuestos orgánicos. La Tabla 8 presenta potenciales de oxidación de distintas especies, donde claramente se indica que después del flúor, el $\text{OH}\bullet$ es el oxidante más poderoso [72].

Tabla 8 Potenciales redox de algunos agentes oxidantes [72].

Especie	E^0 (V, 25 ⁰ C)
Flúor	3.03
Radical libre hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09

Yodo	0.54
-------------	------

Adicionalmente, los radicales OH• tienen la capacidad de reaccionar varios ordenes de magnitud más rápido que oxidantes alternativos como el ozono. De esta manera, en la Tabla 9 se puede observar la gran diferencia entre las constantes de velocidad de reacción de distintos compuestos orgánicos con el radical libre hidroxilo y con el O₃.

Tabla 9 Constantes de velocidad (L/ mol s) del radical libre hidroxilo en comparación con el ozono para algunos compuestos orgánicos [72].

Compuesto	Radical OH•	O ₃
Alquenos clorados	10 ⁹ -10 ¹¹	10 ¹ -10 ³
Fenoles	10 ⁹ -10 ¹⁰	10 ³
Aromáticos	10 ⁹ -10 ¹¹	10 ⁹ -10 ¹¹
Cetonas	10 ⁸ -10 ¹⁰	1-10 ²
Alcoholes	10 ⁸ -10 ⁹	10 ⁻² -1
Alcanos	10 ⁶ -10 ⁹	10 ⁻²

En general entre las ventajas que ofrecen este tipo de procesos se tiene [72]:

- Algunos pueden cambiar de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente.
- Generalmente se consigue la mineralización completa del contaminante. Situación que no es factible empleando algunos procesos convencionales.
- Usualmente no generan lodos que requieran de un proceso de tratamiento y/o disposición adicional.
- Son muy eficaces en la remoción de contaminantes refractarios, que no pueden ser tratados empleando otros métodos.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración.
- No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables por métodos más económicos como el tratamiento biológico.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

A pesar de los beneficios, en términos de remoción de contaminantes que podrían traer consigo los procesos de oxidación avanzada, se debe destacar que, para ser eficientes, éstos deben generar altas concentraciones de radicales libres hidroxilo en estado estacionario. Además existen algunas desventajas que deben tenerse en cuenta a la hora de implementar dichos procedimientos. En este sentido algunos POA requieren de una intensidad energética considerable, lo que podría generar costos extras. Adicionalmente, la presencia de compuestos oxidantes remanentes en la reacción como el peróxido de hidrógeno, ozono o los catalizadores empleados, puede tener efectos adversos, ya sea confiriendo mayor toxicidad al medio o aumentar los costos de recuperación. Por ello, si se busca que dichas alternativas sean empleadas a gran escala, la tarea es promover la investigación de su aplicabilidad y desde luego de su desempeño en el tratamiento de diferentes corrientes hídricas [65,72,98].

2.3.2. Clasificación

Los POA pueden ser clasificados siguiendo diferentes criterios. De esta forma dichas tecnologías pueden ser separadas de acuerdo a la fase reactiva en homogéneas y heterogéneas, o según el método empleado para generar los diferentes radicales en procesos químicos, electroquímicos, sonoquímicos y fotoquímicos. Específicamente, dependiendo del uso o no de fuentes lumínicas, dichos procesos pueden ser clasificados en fotoquímicos o no fotoquímicos, como se ilustra en la Tabla 10 [26,72].

Tabla 10 Procesos fotoquímicos/no fotoquímicos de oxidación avanzada [72].

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-). ▪ Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2). ▪ Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2). ▪ Oxidación electroquímica. ▪ Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones. ▪ Plasma no térmico. ▪ Descarga electrohidráulica- Ultrasonido. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Oxidación en agua sub/ y supercrítica. ▪ Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV). ▪ UV/peróxido de hidrógeno. ▪ UV/O_3. ▪ Foto-Fenton y relacionados. ▪ Fotocatálisis heterogénea.

Los métodos fotoquímicos, en particular, han generado el interés colectivo, dado que en muchos casos se puede hacer uso de la luz solar con el fin de promover diferentes reacciones que conducen a la generación de radicales libres y la posterior degradación de la materia orgánica, mejorando la

relación costo-beneficio para el tratamiento de aguas que contienen contaminantes difícilmente tratables por otros métodos [24].

En términos generales, la luz directa del sol que alcanza la superficie de la Tierra se puede dividir en cinco regiones dependiendo de su longitud de onda, así: ultravioleta de onda corta (UV-C, 100-280 nm), ultravioleta de onda media (UV-B, 280-315 nm), ultravioleta de onda larga (UV-A, 315-400 nm), luz visible (400-760 nm) y radiación infrarroja (760-10⁶ nm). Aproximadamente, un 50% corresponde a luz visible, un 41% a radiación infrarroja y un 9% es radiación ultravioleta, la cuál puede ser empleada en aplicaciones como la fotocatalisis heterogénea [99]. La Figura 10, ilustra el espectro solar en función de la longitud de onda de los rayos lumínicos y la energía involucrada.

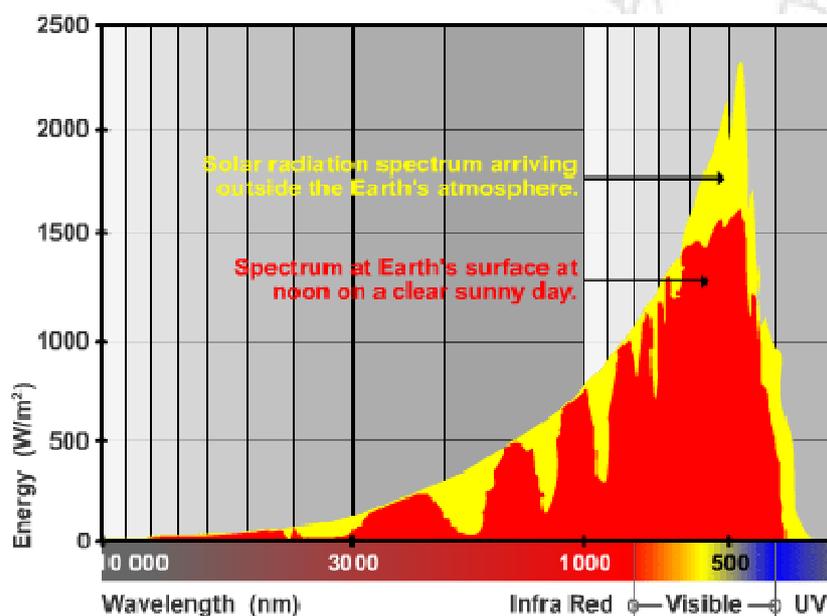


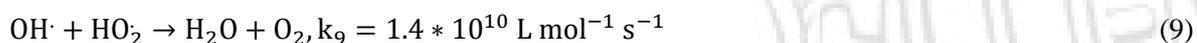
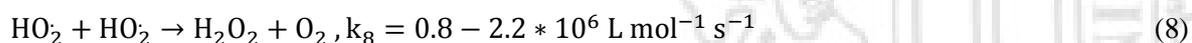
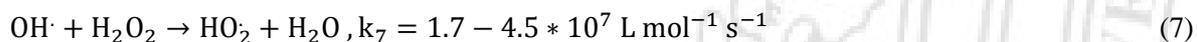
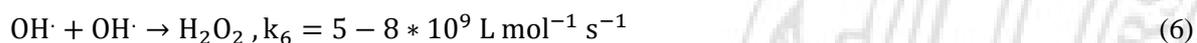
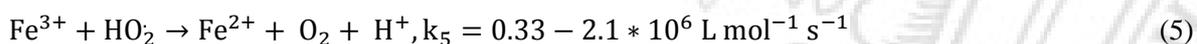
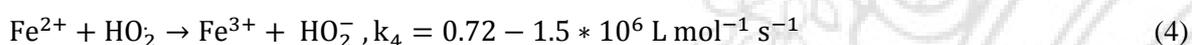
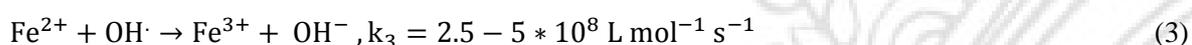
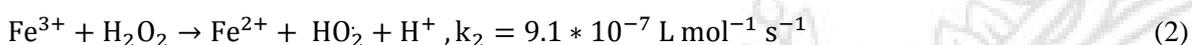
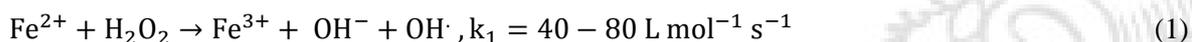
Figura 10 Espectro solar (Fuente: Natural Frequency online).

2.3.3. Procesos Fenton y foto-Fenton

El proceso Fenton y las tecnologías relacionadas abarcan reacciones de peróxidos (normalmente peróxido de hidrógeno (H₂O₂)) con iones de hierro para formar especies activas de oxígeno que potencialmente pueden oxidar compuestos orgánicos e inorgánicos. Este procedimiento fue descubierto por H.J.H. Fenton en 1894, quien reportó que el H₂O₂ podía ser activado por sales ferrosas y oxidar ácido tartárico. De esta manera, en las últimas décadas, dicha tecnología ha despertado el interés colectivo de investigadores, debido a los excelentes resultados obtenidos, en términos de remoción de diferentes compuestos químicos, en matrices tales como el agua, el suelo e incluso el aire [24,26].

Habitualmente, el mecanismo de reacción en el proceso Fenton es representado por las ecuaciones 1-9 [26]. La expresión 1 es reconocida como la reacción de Fenton, donde el ion ferroso (Fe²⁺) promueve la descomposición del peróxido de hidrógeno generando radicales OH• e iones

férricos (Fe^{3+}), los cuales pueden reducirse por reacción con H_2O_2 en exceso para formar de nuevo iones ferrosos y más radicales como se muestra en la ecuación 2. Esta reacción se similar a la de Fenton “Fenton-like” pero es mucho más lenta que la reacción de Fenton, pero permite la regeneración de Fe^{2+} en un mecanismo cíclico eficaz. Adicionalmente, aparte de la regeneración de iones ferrosos, se producen radicales hidroperoxilo $\text{HO}_2\cdot$, los cuales también puede oxidar a los diferentes compuestos orgánicos presentes en el sistema. Cabe señalar entonces, que el hierro añadido actúa como un catalizador mientras el H_2O_2 se consume continuamente [26].



Las ecuaciones 2 a 5 representan las etapas limitantes del proceso ya que implican el consumo de peróxido de hidrógeno y el proceso de regeneración del ion Fe^{2+} , el cual promueve la generación de radicales hidroxilo a través de la reacción Fenton. Por su parte, las ecuaciones 6 a 9 corresponden a reacciones secundarias entre los diferentes radicales generados y el H_2O_2 .

En general, el mecanismo expuesto demuestra que el proceso sigue una secuencia de reacciones compleja, donde la producción del radical libre hidroxilo se da, principalmente, a través de la reacción 1. Sin embargo, dichos radicales pueden ser desactivados (efecto “scavenger”) por iones ferrosos (ecuación 3), el peróxido de hidrógeno (ecuación 7), los radicales hidroperoxilo (ecuación 9), y/o incluso se pueden recombinar (ecuación 6). Lo anterior indica que el peróxido de hidrógeno puede actuar tanto como generador de radicales como agente desactivador.

Las ventajas del proceso Fenton son varias: el Fe(II) es abundante y no tóxico, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno, no se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes, y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo [72]. No obstante, este proceso tiene asociadas algunas desventajas, una de ellas es el

hecho de que durante la reacción, el Fe^{3+} se acumula en el sistema y la reacción no continúa luego de que todos los iones Fe^{2+} son consumidos. Por esta razón, la combinación del proceso Fenton con la radiación de luz ($h\nu$) (foto-Fenton o Fenton fotoasistido) ha sido reportada como una tecnología altamente efectiva para evitar dicha limitación y promover la eliminación de diferentes tipos de sustratos, mediante la regeneración de Fe^{2+} debido a la reacción de Fe^{3+} con la luz (ecuación 10) [26,100].



Los iones ferrosos generados por la foto-reducción de Fe^{3+} , reaccionan con H_2O_2 generando radicales hidroxilo, y el ciclo continúa.

Los estudios reportados en la literatura han demostrado que la combinación de la reacción de Fenton con radiación de luz cuya longitud de onda este ubicada en el rango visible y el ultravioleta cercano favorece la degradación de contaminantes orgánicos. De esta forma, contaminantes tales como 4-clorofenol, nitrobenzeno, diferentes herbicidas, entre otros, han sido degradados eficazmente empleando el proceso foto-Fenton [26].

Adicionalmente, si se emplean longitudes de onda menores a 360 nm se puede promover la fotólisis directa de H_2O_2 (ecuación 11), la cual contribuye en la generación de radicales $\text{OH}\cdot$ adicionales [26].



Tanto el proceso Fenton convencional como el foto-Fenton, presentan un mejor desempeño a pH entre 2.8 y 3.0. A pH mayor, la actividad del reactivo Fenton se reduce debido a la presencia de oxo-hidroxidos de hierro y la precipitación de hidróxido férrico. De esta manera, se genera una menor cantidad de radicales libre hidroxilo, debido a la presencia de menos iones de hierro “libres”; adicionalmente, a valores elevados de pH, la auto-descomposición del H_2O_2 se acelera. Por otro lado, a valores de pH muy bajos, se forman complejos de hierro $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ sin ionizar, los cuales reaccionan más lentamente con peróxido de hidrógeno. Además, puede producirse la solvatación de H_2O_2 debido a la alta concentración de iones H^+ , formando el ion oxonio $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$, el cual hace al peróxido de hidrógeno más estable, reduciendo su reactividad con el Fe^{2+} [26,100].

En algunos casos, el uso de la luz solar directa en lugar de lámparas artificiales reduce los costos del proceso favoreciendo mucho más el uso del foto-Fenton en el tratamiento de aguas. Cabe recordar que los rayos lumínicos emitidos por el sol incluyen aproximadamente un 50% de luz visible, y un 9% de radiación ultravioleta, lo cual representa un potencial uso en reacciones de tipo foto-

Fenton. La Figura 11 esquematiza el mecanismo de reacción foto-Fenton que promueve la generación de radicales $\text{OH}\cdot$ [72].

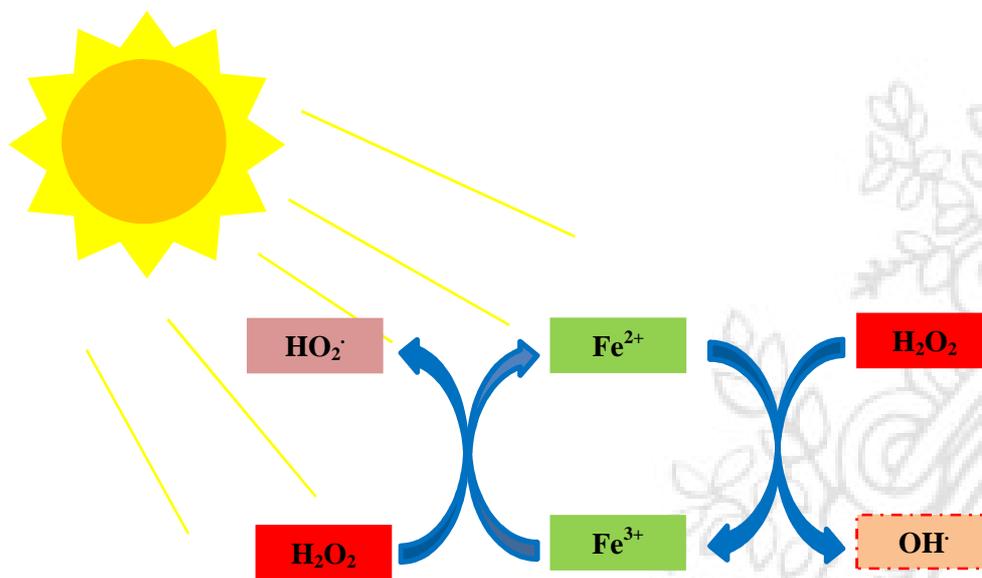


Figura 11 Mecanismo de reacción foto-Fenton en la generación de radicales libre hidroxilo.

2.3.4. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido o fotocatalizador heterogéneo, el cual normalmente corresponde a un semiconductor de banda ancha [72].

Al igual que la catálisis heterogénea clásica, el proceso fotocatalítico global puede dividirse en cinco pasos independientes:

1. Transferencia del reactivo de la fase fluida a la superficie del catalizador.
2. Adsorción de al menos uno de los reactivos.
3. Reacción en la fase adsorbida bajo irradiación.
4. Desorción de los productos.
5. Transferencia de los productos a la fase fluida.

De esta forma, la reacción fotocatalítica tiene lugar en la fase adsorbida (paso 3). La única diferencia con la catálisis convencional es el modo de activación, normalmente térmica, que es sustituida por una activación fotónica.

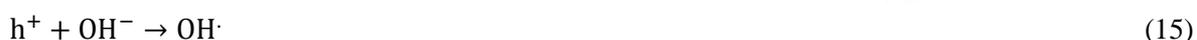
En la región interfacial entre el sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas [72]:

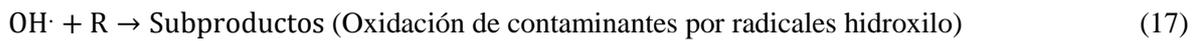
- Por excitación directa del catalizador, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso.
- Por excitación inicial de las moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, que a su vez son capaces de producir cargas (electrones) en el semiconductor.

Los fotones de energía superior a la del ancho de banda (diferencia energética entre las bandas de conducción y de valencia, E_g) del semiconductor son absorbidos por él mismo. Con una probabilidad bastante alta, estos fotones ceden su energía a los electrones situados en la banda de valencia (BV) y, una vez excitados, tienen la energía cinética suficiente como para ocupar un estado energético de la banda de conducción (BC). De esta forma, se crean pares de electrón (e^-) y hueco (h^+) sobre la superficie del semiconductor, hallándose los primeros en la banda de conducción y los segundos en la banda de valencia [101]. Los pares electrón-hueco pueden migrar hacia la superficie del catalizador y reaccionar con especies previamente adsorbidas. En suspensiones acuosas, los h^+ reaccionan con el agua y grupos OH^- generando radicales libre hidroxilo, mientras los e^- pueden reaccionar con oxígeno para generar el radical superóxido (O_2^-) o el radical hidroperoxilo (HO_2^\cdot), los cuales eventualmente tienen la capacidad de oxidar diferentes contaminantes. Adicionalmente, los compuestos orgánicos (R) también pueden ser oxidados directamente por los huecos [102,103]. En este sentido, y como ha sido expuesto previamente, el dióxido de titanio es considerado uno de los mejores fotocatalizadores debido a su alta capacidad catalítica y alta estabilidad química [103].

El dióxido de titanio como semiconductor presenta una energía de ancho de banda de 3.2 eV, con lo cual, la fotoexcitación del semiconductor y la subsiguiente separación de un par electrón-hueco en dicho material se producirá cuando los fotones incidentes sobre la superficie del mismo tengan una energía superior a los 3.2 eV, lo que significa que toda la radiación UV de longitud de onda igual o inferior a 387 nm tendrá la energía suficiente para excitar al catalizador [104].

En general, el mecanismo de reacción de un sistema fotocatalítico con TiO_2 puede representarse por las ecuaciones 12-20 [102]:





La ecuación 13 representa una de las etapas indeseadas dentro de los procesos de fotocatalísis heterogénea, correspondiente a la recombinación de los electrones y huecos generados posterior a la excitación lumínica, lo cual reduce las posibilidades de eliminación de los contaminantes. Por esta razón, la adición de oxidantes externos, como el H_2O_2 puede asistir la degradación fotocatalítica, ya que éste es capaz de suprimir la recombinación $\text{e}^- \text{-h}^+$ dado que es un mejor aceptor de electrones en comparación con el O_2 , generando, como lo indica la ecuación 20, radicales $\text{OH}\cdot$ adicionales que eventualmente podrían contribuir a la oxidación de los diferentes compuestos presentes en el sistema [74].

La Figura 12 esquematiza el proceso de fotocatalísis heterogénea empleando TiO_2 particulado [105].

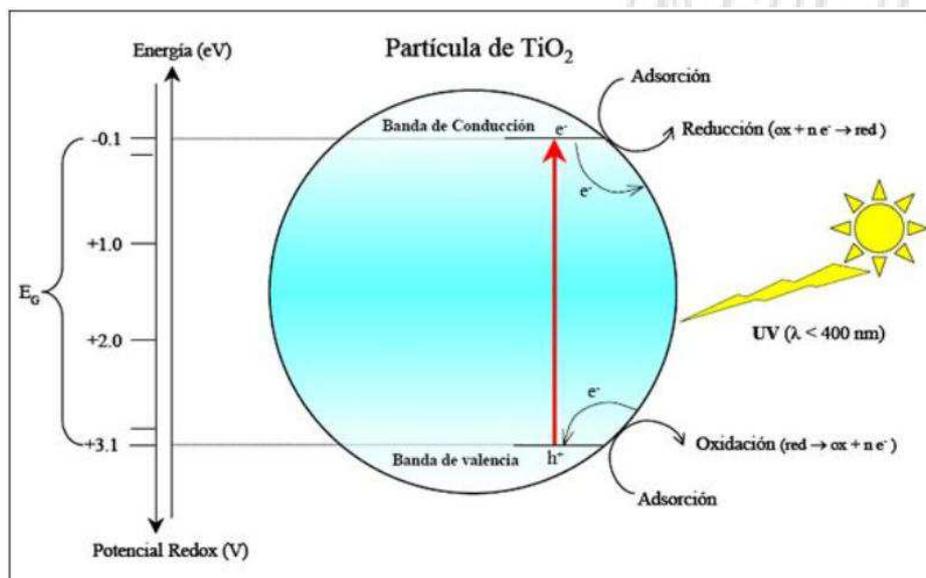


Figura 12 Mecanismo de reacción fotocatalísis heterogénea empleando dióxido de titanio [105].

CAPÍTULO III: METODOLOGÍA

3.1. MATERIALES Y REACTIVOS

3.1.1. Reactivos

❖ Reactivos de grado analítico:

- Metilparabeno ($C_8H_8O_3$) (pureza > 99%) proporcionado por Alfa-Aesar (Ward Hill-MA, USA).
- Etilparabeno ($C_9H_{10}O_3$) (pureza > 99%) proporcionado por Alfa-Aesar (Ward Hill-MA, USA).
- Benzofenona-1 ($C_{13}H_{10}O_3$) (pureza > 99%) proporcionado por Alfa-Aesar (Ward Hill-MA, USA).
- Benzofenona-2 ($C_{13}H_{10}O_5$) (pureza > 98%) proporcionado por Alfa-Aesar (Ward Hill-MA, USA).
- Benzofenona-3 ($C_{14}H_{12}O_3$) (pureza > 99%) proporcionado por Alfa-Aesar (Ward Hill-MA, USA).
- Peróxido de hidrógeno (H_2O_2), 30% w/w suministrado por Merck (Darmstadt, Alemania).
- Cloruro de Hierro (II) tetrahidratado ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$) (pureza > 99.5%) suministrado por Merck (Darmstadt, Alemania).
- Tiosulfato de sodio pentahidratado ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) (pureza > 98%) suministrado por Merck (Darmstadt, Alemania).

❖ Estándares internos para cromatografía:

- Etilparabeno-D4 ($C_9H_8D_4O_3$) CDN Isotopes (Toronto, Canadá).
- Benzofenona-D10 ($C_{13}D_{10}O$) CDN Isotopes (Toronto, Canadá).

❖ Reactivos de grado comercial (empleados en los ensayos a escala de planta piloto):

- Metilparabeno ($C_8H_8O_3$) (pureza > 95%) proporcionado por Bell-Chem (Medellín, Colombia).
- Etilparabeno ($C_9H_{10}O_3$) (pureza > 95%) proporcionado por Bell-Chem (Medellín, Colombia).
- Benzofenona-1 ($C_{13}H_{10}O_3$) (pureza > 98%) proporcionado por Merquimia Group (Medellín, Colombia).
- Benzofenona-2 ($C_{13}H_{10}O_5$) (pureza > 98%) proporcionado por Merquimia Group (Medellín, Colombia).
- Benzofenona-3 ($C_{14}H_{12}O_3$) (pureza > 99%) proporcionado por Productos LyF, Ltda. (Medellín, Colombia).
- Peróxido de hidrógeno (H_2O_2), 35% w/w suministrado por Químicos J.M. (Medellín, Colombia).

- Dióxido de titanio (TiO_2) con un área superficial de $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, tamaño de partícula entre 20-30 nm y una composición de 78% de anatasa, y 22% de rutilo, proporcionado por Degussa AG (actualmente Evonik, TiO_2 Degussa P25).

3.1.2. Solventes cromatográficos

- Metanol (CH_4O) grado LC/MS, Merck (New Jersey, USA).
- Agua desionizada ultrapura, purificada mediante un equipo Milli-Q Synergy UV (Millipore, USA).
- Ácido fórmico (HCOOH) (98-100%) ACS-análisis suministrado por Merck (New Jersey, USA).
- Isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) grado analítico (pureza >99%), Merck (New Jersey, USA).
- Acetonitrilo ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) grado HPLC, suministrado por Merck (New Jersey, USA).

3.1.3. Soluciones para ajustar el pH

- Ácido clorhídrico (HCl) 37% w/w (pureza >99%), Sigma-Aldrich (San Luis-MO, USA).
- Hidróxido de sodio (NaOH) 6.0 N, preparado a partir del reactivo grado analítico marca Merck (Darmstadt, Alemania) y agua desionizada ultrapura.

3.2. EQUIPOS Y ANÁLISIS

3.2.1. Experimentos de foto-degradación a escala de laboratorio

Los experimentos de foto-degradación empleando los procesos foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea fueron llevados a cabo en un balón de fondo redondo (250 mL) de vidrio de borosilicato, conteniendo 200 mL de solución de prueba. En la mayoría de los experimentos, la concentración inicial de cada sustrato fue de 1 mg L^{-1} , a excepción de aquellos ensayos en los que se evaluó el efecto de dicho parámetro. Cada solución fue homogenizada mediante agitación magnética durante todo el experimento, posteriormente se sometió a irradiación empleando el simulador solar Suntest CPS+ (Atlas Materials, USA, Figura 13) equipado con una lámpara de xenón de 1500 W y un área de exposición de 560 cm^2 . Este dispositivo emite radiación lumínica en un espectro similar al del sol, con longitudes de onda entre 300 y 800 nm, adicionalmente, cuenta con un microprocesador que permite ensayos controlados y reproducibles, control de temperatura y ajuste de la irradiancia. Durante los ensayos, el sistema fue programado para producir una irradiación de 350 W m^{-2} y mantener una temperatura de $35 \text{ }^\circ\text{C}$ (valor mínimo que puede garantizar el equipo).



Figura 13 Equipo Suntest CPS+ (Fuente: Atlas Materials)

Durante los experimentos, fueron extraídas alícuotas de 1 mL a diferentes intervalos de tiempo. Cada muestra fue filtrada para remover cualquier material particulado, empleando filtros de membrana de poli(difluoruro de vinilideno) (PVDF) con un diámetro de poro de 0.22 μm (suministrados por Millipore).

En aras de satisfacer a cabalidad los objetivos de este proyecto, la degradación de cada compuesto fue llevada a cabo empleando los mencionados POA, con posterioridad a ésto, una vez teniendo los procesos individualmente optimizados y analizados se procedió a evaluar la efectividad de los mismos en la remoción de una mezcla de cada familia orgánica, teniendo en cuenta las condiciones que permitan un mayor porcentaje de eliminación.

Las condiciones específicas de cada uno de estos ensayos de foto-degradación serán expuestas en los Capítulos 4, 5 y 7 del presente documento.

3.2.2. Cuantificación de los contaminantes orgánicos empleando cromatografía líquida de ultra-alta eficiencia (UHPLC) acoplada a espectrometría de masas en tándem (MS/MS)

La cromatografía líquida es una técnica ampliamente utilizada en la cuantificación y detección de diferentes compuestos orgánicos, siendo en muchas ocasiones mucho más eficiente que otras técnicas de análisis, como la cromatografía gaseosa, dado que la influencia de factores como la termo-estabilidad, alta volatilidad y/o alta polaridad de algunos compuestos no es un inconveniente [106].

La cromatografía líquida es definida como una técnica de separación basada en la afinidad que los diferentes componentes de una mezcla tienen entre dos fases inmiscibles, una móvil líquida que fluye sobre otra estacionaria sólida empaquetada en una columna. La fase móvil se compone generalmente de una mezcla de solventes con distinta fuerza elutropica (medida de la energía de adsorción del disolvente), y la separación de los componentes se da como consecuencia de la

diferencia de coeficientes de distribución de cada uno de ellos, lo que produce sucesivas etapas de adsorción y desorción a través de la fase estacionaria [107].

En general, los diferentes procedimientos de cromatografía líquida se clasifican según la variación en la composición química del relleno de la fase estacionaria. Cada tipo de material de relleno tiene unas características fisicoquímicas que producen diferentes mecanismos de separación. En este sentido, la longitud de la columna y el tamaño de partícula del empaquetamiento son dos de los principales factores que afectan directamente la eficiencia de una columna cromatográfica. Es por esto que uno de los avances que ha experimentado la cromatografía líquida ha sido el desarrollo de la técnica de ultra-alta eficiencia (UHPLC) en la cual es factible obtener un aumento de selectividad y resolución de pico mediante la disminución del tamaño de partícula por debajo de 2 μm , lo cual a la vez permite disminuir el tiempo de trabajo y la cantidad de disolventes empleados como fase móvil [106,107].

Acoplar sistemas de cromatografía líquida con equipos de espectrometría de masas (MS) es una técnica que favorece la detección y cuantificación de diferentes analitos dado que se combinan el alto poder de separación proveniente del UHPLC con la sensibilidad y selectividad aportada por la detección por MS [106,107].

Un espectrómetro de masas en tándem (MS/MS) presenta al menos dos analizadores de masas conectados en serie, separados por una cámara de colisión. El primero separa una especie iónica de interés, denominado ión precursor, del resto de los iones generados en la fuente de ionización y permite su acceso hacia la cámara de colisión. Aquí se induce la fragmentación de los iones moleculares, relativamente estables, por la colisión con un gas inerte, generalmente nitrógeno o argón. Los fragmentos iónicos, denominados iones producto, son acelerados hacia el segundo analizador de masas en donde son separados permitiendo su detección y registro de forma independiente. La asociación entre los dos analizadores de masas posibilita la separación y cuantificación con elevada sensibilidad de diferentes metabolitos en una mezcla compleja. La Figura 14 esquematiza el funcionamiento de un sistema MS/MS [108].

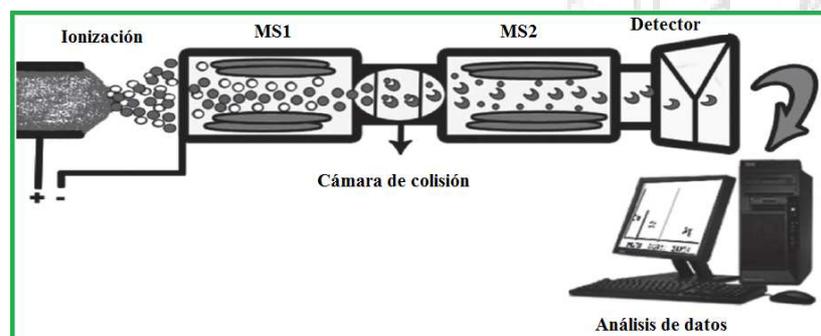


Figura 14 Diagrama de un espectrómetro de masas en tándem [108].

3.2.3. Espectrómetro de masas

Un espectrómetro de masas Xevo TQD (triple cuadruplo) equipado con una fuente de ionización por electrospray (ESI) (Waters Corp., Milford, MA, USA) fue empleado en la detección de los contaminantes emergentes de interés (Figura 15). Como gas de nebulización se utilizó nitrógeno (N_2) generado por la compresión de aire (Peak Scientific, USA). El gas de colisión para la operación MS/MS fue Argón 99.995%.

La optimización de los parámetros de operación del espectrómetro de masas fue realizada de forma manual, mediante infusión directa de estándares individuales de cada uno de los CE (1000 mg L^{-1} en 50:50 v/v metanol-agua) al MS en barrido completo (full scan), el cual permite el paso de todas las moléculas cargadas desde la interface al detector. De la misma forma fue optimizado el voltaje del cono, responsable de la intensidad de la señal del ion precursor, y en el modo MS/MS manualmente se buscó la energía de colisión óptima para maximizar la intensidad de la señal de los fragmentos o iones hijos para cada uno de los compuestos, incluidos los estándares internos.

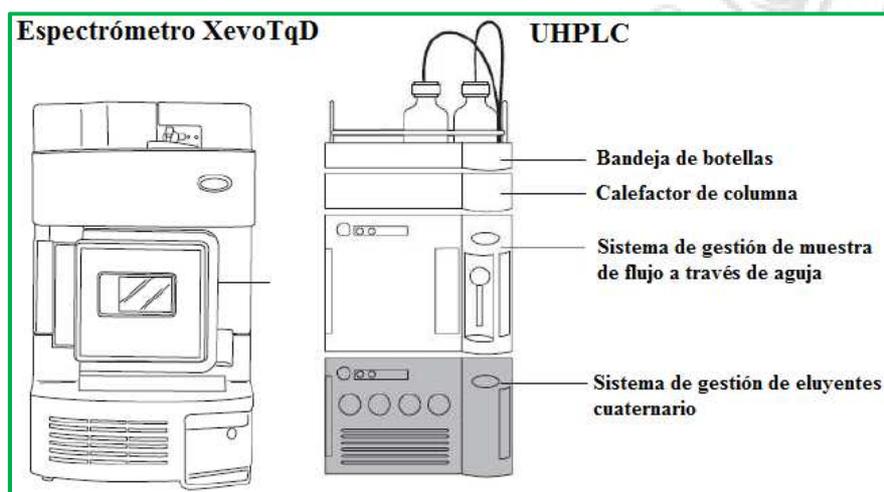


Figura 15 Esquema espectrómetro de masas y sistema UHPLC.

3.2.4. Cromatógrafo líquido UHPLC

El análisis cromatográfico por UHPLC se llevó a cabo empleando un sistema Acquity UPLC H-Class (Waters Corp., Milford, MA, USA, Figura 16) equipado con un sistema de manejo de solventes cuaternario (Quaternary solvent manager, QSM) y un sistema de manejo de muestras de flujo a través de la aguja (SM-FTN). La separación cromatográfica se efectuó mediante el uso de una columna UPLC BEH C18 ($1.7 \mu\text{m}$, $50 \text{ mm} \times 2.1 \text{ mm}$ (DI) (Waters Corp., Milford, MA, USA) con un flujo de 0.3 mL min^{-1} . La temperatura de la columna se fijó en 40°C y el sistema de manejo de muestra se mantuvo a 5°C .

Se utilizaron compuestos isotópicamente marcados, etilparabeno-D4 (EPB-D4) y benzofenona-D10 (BP-D10), como estándares internos para corregir las posibles variaciones del equipo, además de evitar las posibles pérdidas durante el procedimiento de preparación, concentración y limpieza de la muestra. Para el análisis y cuantificación de datos se empleó el software Masslynx 4.1 (Micromass, Manchester, UK).

La Figura 17 representa el diagrama de flujo seguido para la lectura de cada muestra en el sistema cromatográfico.



Figura 16 Sistema UHPLC/MS/MS (Fuente propia).

3.2.5. Condiciones cromatográficas optimizadas

Fueron desarrollados cinco métodos cromatográficos para identificar cada uno de los compuestos de interés. De esta manera, cada procedimiento fue optimizado buscando favorecer la sensibilidad del sistema UHPLC/MS/MS, el tiempo de análisis y las características de la señal cromatográfica.

La optimización de la fase móvil indicó que la combinación agua-metanol era la más efectiva en términos de sensibilidad para la identificación de cada compuesto y los estándares internos. Sin embargo, en aras de favorecer la ionización de cada analito y evitar cambios de pH durante el análisis, que puedan implicar cambios en los tiempos de retención de cada compuesto [32], fue adicionado ácido fórmico (0.01 % v/v) tanto a la fase acuosa como a la orgánica. Además el efecto del tipo de flujo (isocrático o en gradiente) también fue evaluado con el fin de generar métodos que conduzcan a una mejor resolución de las señales de cada uno de los analitos. En este sentido, la Tabla 11 presenta las condiciones de fase móvil empleadas para la cuantificación de los CE bajo estudio.

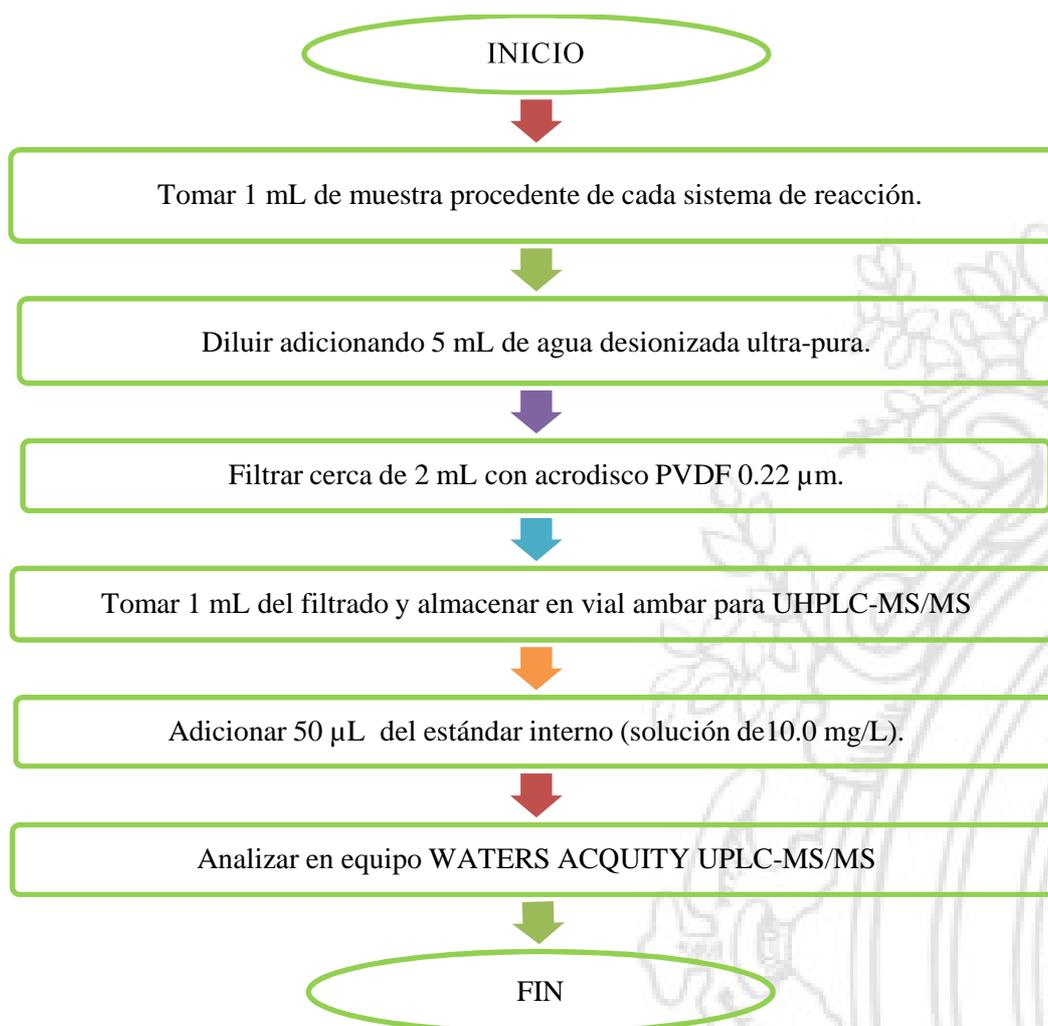


Figura 17 Diagrama de flujo para procesamiento de muestras.

Tabla 11 Condiciones de flujo empleadas en el análisis cromatográfico.

Método	Analitos	Fases móviles	Flujo (mL min ⁻¹)	Tipo de Flujo	Condiciones
Método 1	MPB	A: H ₂ O 0.01% HCOOH	0.3	Con gradiente	Relación fases móviles A:B=90:10 por 0.5 min, luego 10:90 por 1 min y finalmente 90:10 por 1 min.
	EPB-D4	B: CH ₃ OH 0.01% HCOOH			
Método 2	EPB	A: H ₂ O 0.01% HCOOH	0.3	Isocrático	Relación fases móviles A:B=50:50. Tiempo total 2.5 min.
	EPB-D4	B: CH ₃ OH 0.01% HCOOH			
Método 3	BP1	A: H ₂ O 0.01% HCOOH	0.3	Con gradiente	Relación fases móviles A:B=90:10 por 1.0 min., luego 10:90 por 2 min y finalmente 90:10 por 2.50 min.
	BP-D10	B: CH ₃ OH 0.01% HCOOH			

Método 4	BP2	A: H ₂ O 0.01% HCOOH	0.3	Con gradiente	Relación fases móviles A:B=90:10 por 1.0 min., luego 10:90 por 2 min y finalmente 90:10 por 2.50 min.
	BP-D10	B: CH ₃ OH 0.01% HCOOH			
Método 5	BP3	A: H ₂ O 0.01% HCOOH	0.3	Isocrático	Relación fases móviles A:B=35:65. Tiempo total 3 min.
	BP-D10	B: CH ₃ OH 0.01% HCOOH			

Con el propósito de optimizar las demás condiciones de análisis y garantizar que cada método cromatográfico fuese adecuado para la identificación de cada sustrato en las diferentes muestras, fueron seleccionadas como mínimo dos relaciones m/z (picos) para cada compuesto, el ion más abundante fue usado como ion de cuantificación (Q), mientras el segundo y tercero en abundancia como iones de confirmación (q₁ y q₂). Para la BP-D10 fueron seleccionadas dos transiciones y para el EPB-D4 sólo fue requerida una.

La optimización de la energía de colisión fue llevada a cabo en el modo MS/MS variándola desde 5 a 50 eV.

En la Tabla 12 se presenta en resumen las condiciones de voltaje y energía de colisión optimizadas para cada compuesto, su peso molecular, las transiciones correspondientes de cuantificación (Q) y confirmación (q₁/q₂).

Tabla 12 Condiciones optimizadas para el sistema MS/MS.

Compuesto	Formula Química	Masa monoisotópica	Voltaje de cono (V)	Q cuantificación (EC*)	q ₁ confirmación (EC*)	q ₂ confirmación (EC*)	ESI
MPB	C ₈ H ₈ O ₃	152.15	34	151.01 > 92.00 (20)	150.82 > 135.91 (12)	-	-
EPB	C ₉ H ₁₀ O ₃	166.18	36	165.0 > 92.0 (20)	164.78 > 136.70 (12)	-	-
BP1	C ₁₃ H ₁₀ O ₃	214.22	25	215.3 > 137.1 (20)	215.30 > 105.10 (20)	-	+
BP2	C ₁₃ H ₁₀ O ₅	246.22	25	246.89 > 136.93 (15)	246.89 > 80.96 (20)	-	+
BP3	C ₁₄ H ₁₂ O ₃	228.25	34	228.92 > 151.00 (18)	228.92 > 105.01 (22)	228.92 > 77.02 (36)	+
EPB-D4	C ₉ H ₈ D ₄ O ₃	172.10	30	169.88 > 96.01 (25)	-	-	-
BP-D10	C ₁₃ D ₁₀ O	192.14	20	192.98 > 110.02 (35)	192.98 > 82.06 (15)	-	+

* EC: Energía de colisión (eV)

Finalmente, las Figuras 18-22 presentan los cromatogramas obtenidos para cada compuesto, empleando las condiciones previamente discutidas.

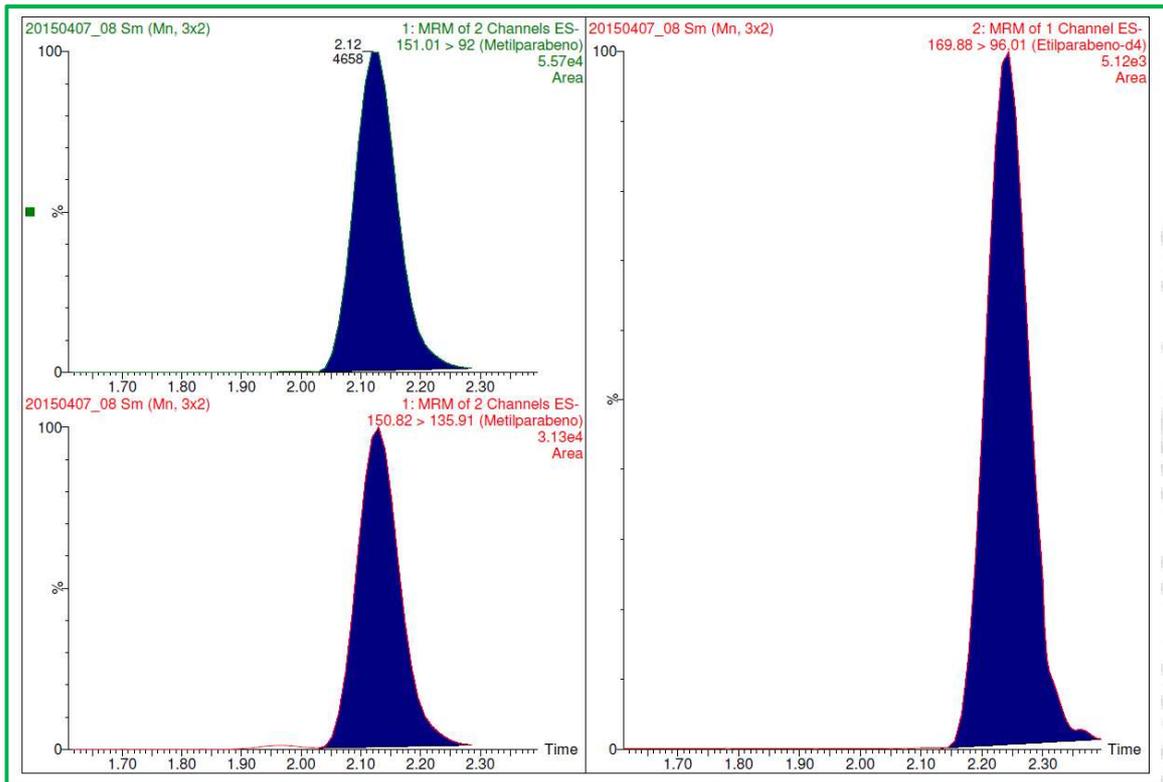


Figura 18 Cromatograma para las transiciones de cuantificación y confirmación del MPB.

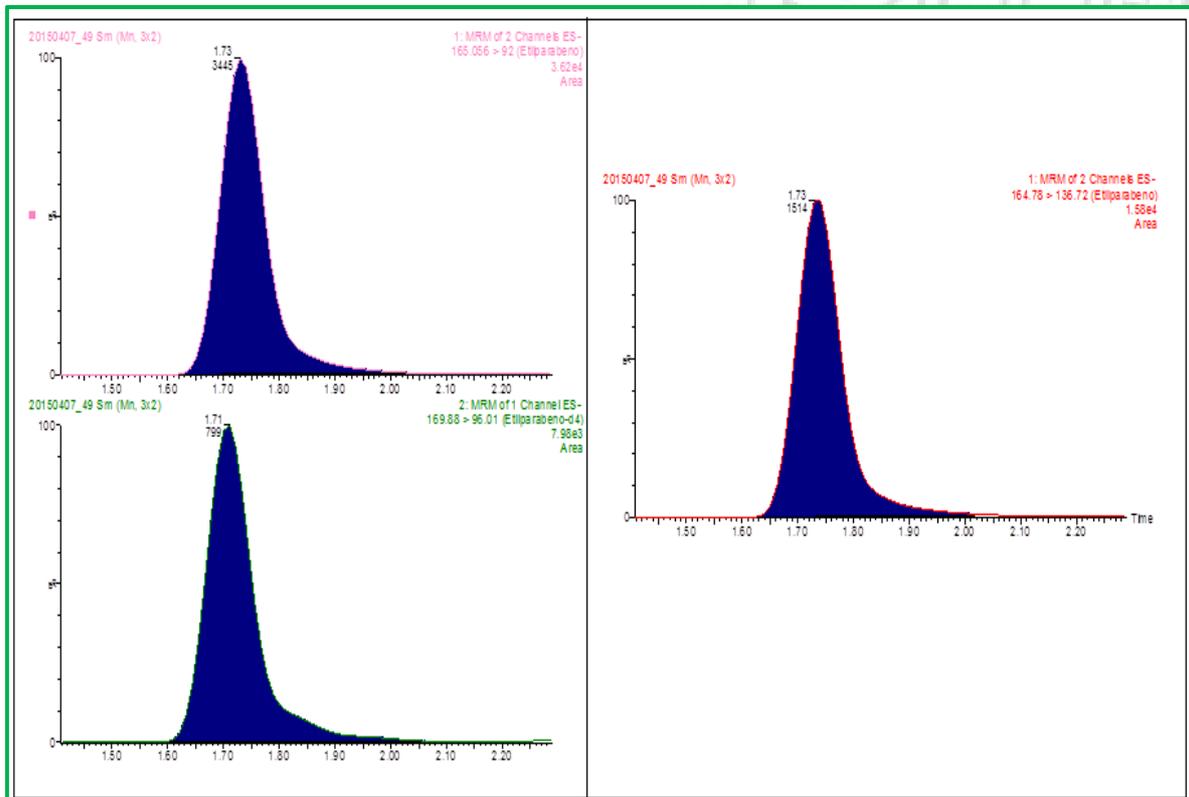


Figura 19 Cromatograma para las transiciones de cuantificación y confirmación del EPB.

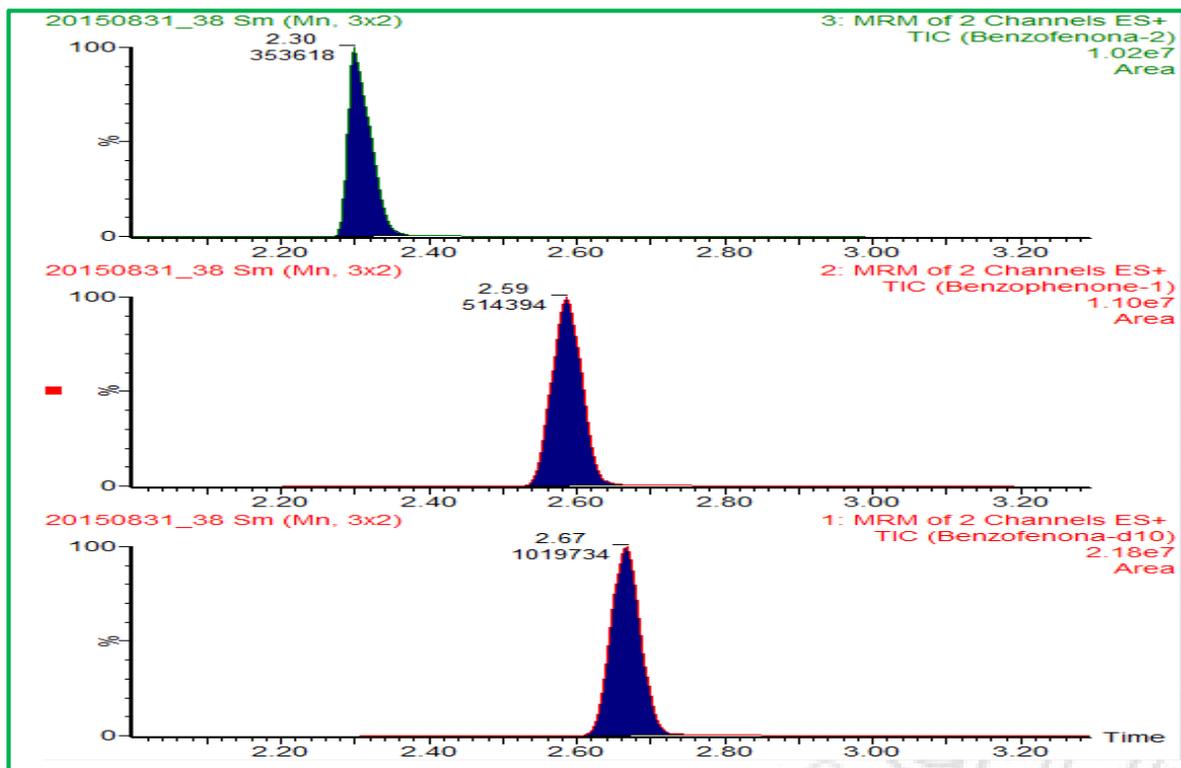


Figura 20 Cromatograma para las transiciones de cuantificación y confirmación de BP1.

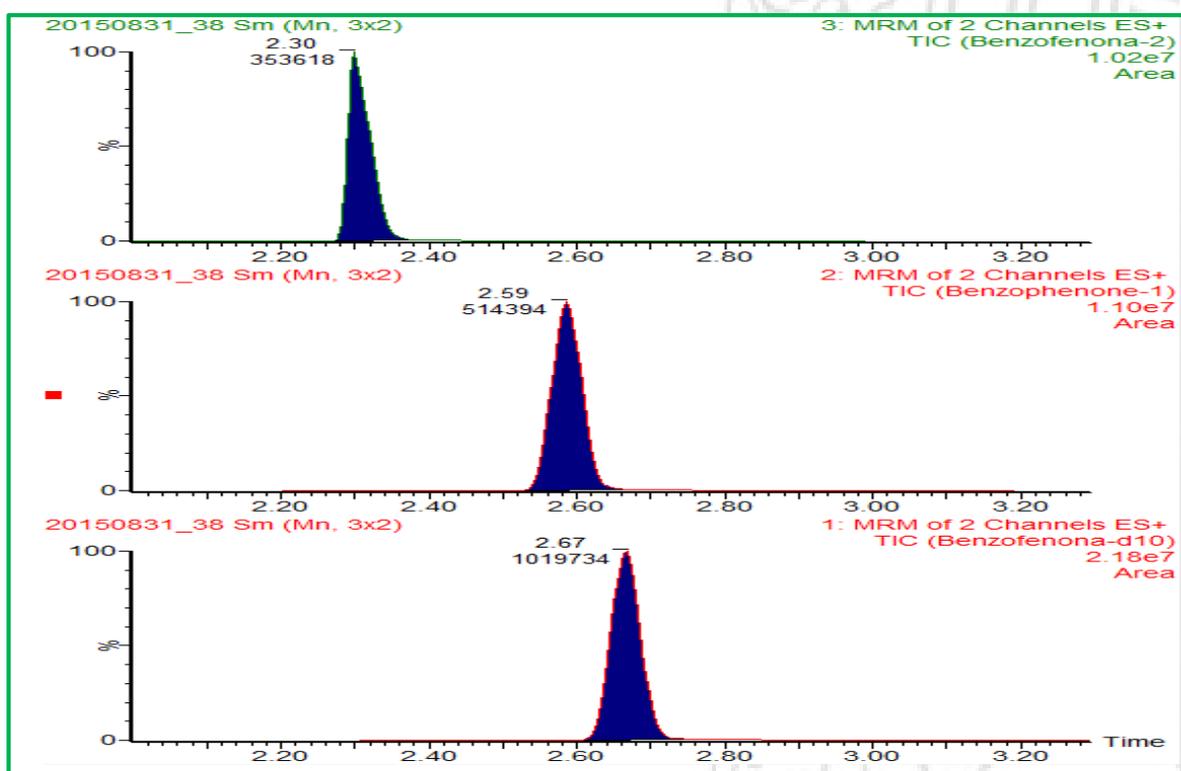


Figura 21 Cromatograma para las transiciones de cuantificación y confirmación de BP2.

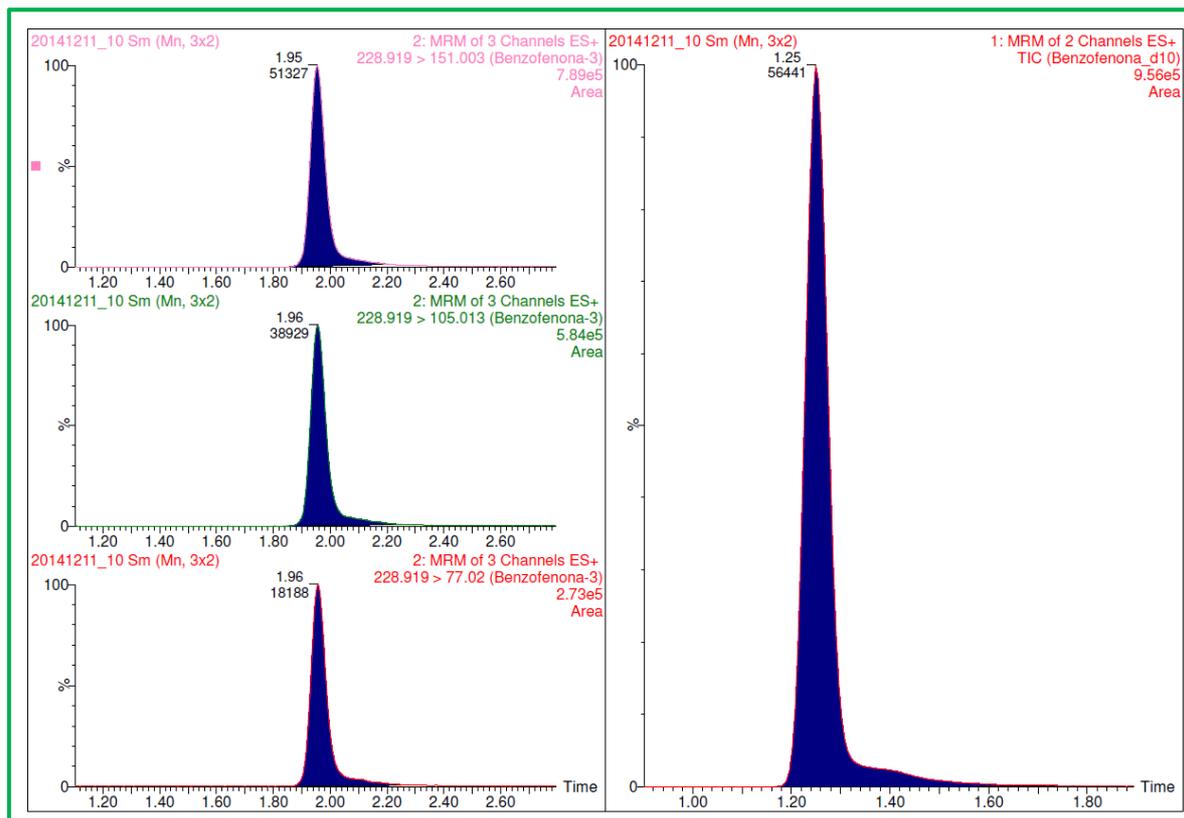


Figura 22 Cromatograma para las transiciones de cuantificación y confirmación de BP3.

3.2.5. Estudios de mineralización y biodegradabilidad

La mineralización es definida como la degradación completa de un compuesto a sus constituyentes inorgánicos, en donde el carbono orgánico es oxidado hasta dióxido de carbono CO_2 , mientras la biodegradabilidad indica que tan susceptible es una sustancia a descomponerse en los elementos químicos que lo conforman debido a la acción de agentes biológicos. En este sentido, la determinación del carbono orgánico total (COT), la demanda química de oxígeno (DQO) y la demanda biológica de oxígeno (DBO) permiten inferir que tanto ha sido oxidado un contaminante orgánico y el tipo de subproductos generados [109].

La DQO es la medida del oxígeno necesario para oxidar la materia orgánica e inorgánica susceptible de oxidación contenida en una muestra. Su determinación se basa en la oxidación energética de la materia orgánica e inorgánica que se encuentra en el agua, en un medio fuertemente ácido con una solución valorada de dicromato de potasio. Los valores de este parámetro están asociados al grado de avance de la oxidación de los contaminantes. Por su parte la DBO se obtiene mediante una prueba que mide la cantidad de oxígeno disuelto en el agua utilizado para la biodegradación de materia orgánica e inorgánica contenida en una solución por acción de microorganismos aerobios. La prueba usa un tiempo fijo de incubación; siendo la medición de oxígeno consumido en un período de 5 días (DBO_5) la más empleada. Puede medirse también el oxígeno consumido hasta que no haya

modificación alguna en la concentración de éste, lo que puede tomar entre 30 y 90 días de incubación ($DBO_{\text{Última}}$). En general el procedimiento se reduce a determinar el oxígeno disuelto al inicio y al final del tiempo de incubación preestablecido [110].

El carbono orgánico total mide la cantidad de dióxido de carbono producido en la mineralización total de una muestra. A diferencia del DQO, su valor es independiente del estado de oxidación de los compuestos presentes en el sistema. El COT se determina inyectando una porción de la muestra en una cámara de reacción a alta temperatura, la cual está empacada con un catalizador que favorece la oxidación. El agua es vaporizada y el carbono orgánico oxidado a CO_2 y agua. El CO_2 generado es transportado por el gas portador y medido en un analizador infrarrojo no-dispersivo. Valores de COT cercanos a cero garantizan que no se acumulen contaminantes recalcitrantes, intermediarios de mayor persistencia, capacidad de acumulación o toxicidad que los iniciales.

Los valores de DBO, DQO y COT reflejan diferente información de una muestra y en cierta medida son complementarios. Las mediciones de DBO permiten seguir la evolución de los compuestos biodegradables, combinada con el COT facilita conocer el cambio en la proporción de biodegradabilidad al avanzar el tratamiento de un determinado efluente. De igual forma, el cambio de concentración de la DQO a lo largo del tiempo, genera una estimación de la susceptibilidad de la materia presente a la oxidación química. En tanto, el COT provee información sobre la disminución en la concentración de la materia orgánica y por ende del grado de mineralización, convirtiéndose en la forma más conveniente y directa de determinar la cantidad de materia orgánica, pero para conocer cuáles son las fracciones del COT que pueden ser oxidados ya sea química o bioquímicamente deben medirse la DQO y la DBO, respectivamente [110]. Adicionalmente, la relación DBO_5/DQO , preferiblemente $DBO_{\text{Última}}/DQO$, permite inferir si una muestra puede ser potencialmente o no degradada empleando procesos biológicos [111], por lo que determinar dicho índice contribuye en el esclarecimiento de los procesos que conducen a la degradación de materia orgánica y las vías adecuadas para el tratamiento de las diferentes corrientes hídricas.

Teniendo en cuenta lo anterior, el COT, la DQO y DBO de los diferentes tratamientos realizados fueron determinados a lo largo de cada ensayo. Dichos parámetros fueron medidos teniendo en cuenta los procedimientos expuestos por la American Public Health Association (APHA), la American Water Works Association (AWWA), y la Water Environment Federation (WEF) en su publicación *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Edición 2012), así [112]:

- **Determinación del COT:** El COT fue medido empleando el método de combustión a alta temperatura (5310 B). Para el análisis se empleó un analizador de carbono orgánico COT Apollo

9000 (Teledyne Tekmar, USA), en el que la oxidación de materia orgánica se lleva a cabo a 680 °C en un tubo de combustión que utiliza un catalizador de platino reutilizable. El método tiene un límite de cuantificación de 0.5 mgC L⁻¹.

- **Determinación de la DQO:** La demanda química de oxígeno fue hallada empleando el método calorimétrico a reflujo cerrado (5220 D), el cual determina la concentración de oxígeno requerida para oxidar la materia orgánica presente en una muestra de agua bajo condiciones específicas de agente oxidante, temperatura y tiempo. La digestión de la muestra se lleva a cabo durante dos horas a 148 °C. La concentración del agente oxidante fue medida empleando un fotómetro digital mono haz Nanocolor 500D Instrument (Macherey-Nagel, USA), controlado por microprocesador, auto-calibración y chequeo; intervalo de longitudes de onda de 340 a 860 nm con un sistema óptico conjunto con 10 filtros de interferencia con selección automática y equipado con una lámpara de tungsteno.
- **Determinación de la DBO:** La DBO₅ fue determinada siguiendo el método respirométrico (5210 D), el cual suministra la medida del oxígeno consumido por los microorganismos presentes en un ambiente aireado a una temperatura y agitación constantes. La medición es realizada con un sistema OxiTop (WTW, Alemania), el cual permite determinar el valor del parámetro de forma directa.

3.2.6. Identificación de subproductos de degradación empleando cromatografía de gases (GC) acoplada a espectrometría de masas (MS)

La cromatografía de gases (GC) es una técnica que separa mezclas en componentes individuales. Se utiliza para identificar componentes y medir sus respectivas concentraciones. Pero una vez separados, detectados, e incluso cuantificados todos los componentes individuales de una muestra problema, el único dato del que se dispone para la identificación de cada uno de ellos es el tiempo de retención de los correspondientes picos cromatográficos, lo cual no es suficiente para una identificación inequívoca, sobre todo cuando se analizan muestras con un número elevado de componentes. Por otro lado, la espectrometría de masas (MS) permite la identificación de manera casi exacta de cualquier sustancia pura, pero normalmente no es capaz de identificar los componentes individuales de una mezcla sin separar previamente sus componentes, debido a la extrema complejidad del espectro obtenido por superposición de las señales particulares de cada componente. Por lo tanto, la asociación de las dos técnicas GC-MS es una alternativa que permite la separación e identificación de mezclas complejas. En principio, se trata de dos técnicas que trabajan en fase gaseosa y necesitan una muy pequeña cantidad de muestra para su análisis, por lo que son muy compatibles [113].

Para el seguimiento de los intermediarios se tomaron muestras a diferentes intervalos de tiempo, posteriormente se realizó una extracción líquido-líquido utilizando tolueno, en una centrífuga a 3500 rpm durante 10 min; al finalizar el ciclo fue sustraída la parte orgánica y se adicionó estándar interno (EPB-D4 o BP-D10 dependiendo del analito) con el fin de contrarrestar las posibles variaciones en los resultados debido a la sensibilidad del equipo de análisis.

Las muestras obtenidas fueron analizadas empleando un cromatógrafo de gases Agilent 7890A acoplado a un espectrómetro de masas Agilent 5975C equipado con un inyector de vaporización a temperatura programada (PTV) (Figura 23). Una columna HP-5MS UI (30 m x 0.25 mm x 0.25 μm , Agilent Technologies) fue empleada para la separación cromatográfica. La temperatura del horno fue programada para iniciar a 70 $^{\circ}\text{C}$, luego de 4 min fue incrementada hasta 300 $^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, una vez alcanzada dicha temperatura el sistema se mantuvo a dicha condición por 5 min. La temperatura del inyector y la interface fueron mantenidas a 220 y 280 $^{\circ}\text{C}$ respectivamente. El espectro de masas se obtuvo por impacto electrónico a 70 eV empleando el modo de barrido completo (full scan) y un volumen de inyección de 10 μL .

El software Chemstation fue empleado para el proceso de cuantificación, detección e identificación de cada compuesto.



Figura 23 Sistema GC/MS (Fuente: Agilent Technologies).

3.2.7. Experimentos a escala piloto empleando colector solar

El uso de la energía solar con fines fotocatalíticos puede definirse como una tecnología en la que se pretende captar eficientemente los fotones solares e introducirlos en un reactor adecuado para promover reacciones químicas específicas. La investigación de los sistemas de concentración de luz

solar ha dado lugar al desarrollo de una amplia variedad de colectores dependiendo de su finalidad. En este sentido, un colector solar, es básicamente un dispositivo utilizado para recoger, absorber y transferir energía solar a un fluido [114,115].

La mayoría de los foto-reactores/colectores solares pueden dividirse en tres familias diferentes [115]:

- Colectores cilindro-parabólicos (PTC).
- Colectores solares sin concentración (NCC).
- Colectores cilindro-parabólico compuestos (CPC).

Los PTC se componen de superficies parabólicas reflectantes que concentran la radiación solar en un tubo transparente (ubicado a lo largo de la línea focal parabólica) a través del cual circula el fluido (Figura 24). La plataforma sobre la que inciden los rayos de luz tiene generalmente dos motores controlados por un sistema de seguimiento de dos ejes, donde para una máxima eficiencia, el plano de apertura del colector es siempre perpendicular a la radiación solar [115].

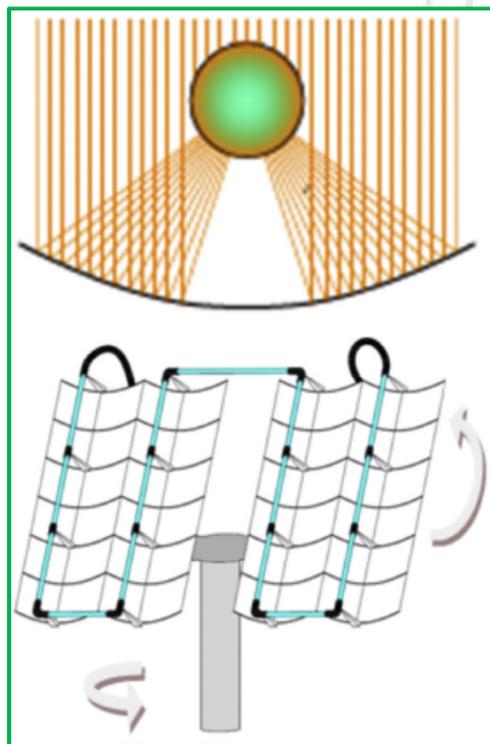


Figura 24 Radiación solar incidente en un foto-reactor solar PTC [115].

Por otro lado, los colectores sin concentración están formados por una placa inclinada hacia el sol por la que el agua a tratar fluye (Figura 25). Suelen estar abiertos a la atmósfera, por lo que no pueden ser utilizados para tratar aguas con componentes volátiles. Los reactores de flujo de película son una variante de este tipo de dispositivos [114].

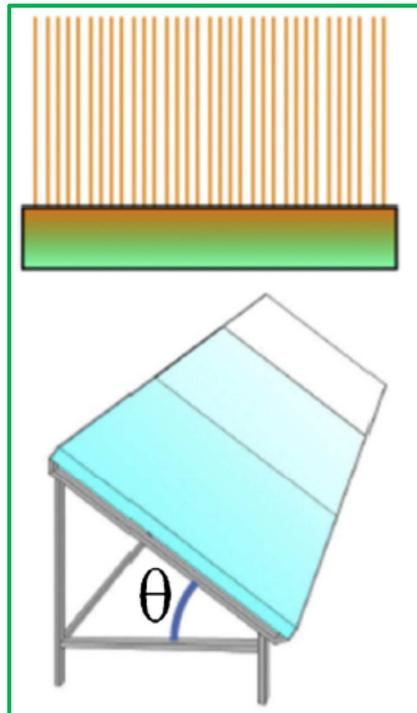


Figura 25 Radiación solar incidente en un foto-reactor solar NCC [115].

Finalmente, los colectores solares CPC son una interesante mezcla entre los PTC y los sistemas sin concentración y suponen una de las mejores opciones para las aplicaciones fotocatalíticas utilizando la luz solar. Los reactores tipo CPC son sistemas estáticos con una superficie reflectante enfocada hacia un fotorreactor cilíndrico siguiendo una involuta (Figura 26). Debido al diseño de su superficie reflectante, casi toda la radiación que llega al área de apertura del colector (no sólo la directa sino también la difusa) puede ser recogida y estar disponible para el proceso fotocatalítico en el reactor. La radiación reflejada por el CPC es además distribuida alrededor de la parte trasera del tubo fotorreactor y como resultado la mayoría de la circunferencia se encuentra iluminada [114,115].

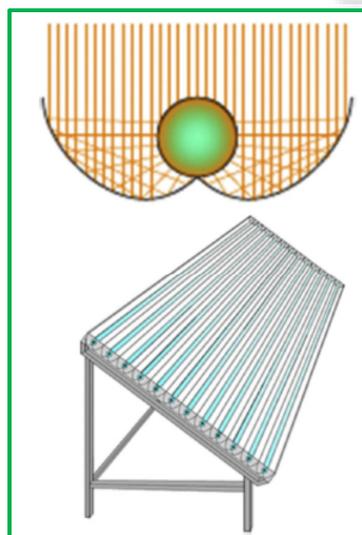


Figura 26 Radiación solar incidente en un foto-reactor solar CPC [115].

Los ensayos a escala piloto fueron llevados a cabo empleando un colector tipo CPC (Figura 27). Para cada experimento se prepararon 127 L de solución, a una concentración de 1 mg L⁻¹ de cada compuesto, el pH y concentraciones de catalizador TiO₂, de Fe²⁺ y de H₂O₂ fueron ajustadas teniendo en cuenta las condiciones de mayor rendimiento evaluadas a escala de laboratorio (Capítulos 4 y 5). Previo al desarrollo de cada experimento, el colector solar fue cubierto en su totalidad, con el fin de evitar exposición a radiación lumínica. La solución se recirculó en los tubos a un caudal de 1.6 L min⁻¹. Una vez transcurrido el tiempo necesario para garantizar una buena homogenización (aproximadamente 30 min), se dio comienzo a la irradiación solar. La Tabla 13 presenta las especificaciones del colector empleado en los ensayos experimentales los cuales no sólo fueron realizados para estudiar la degradación individual de cada contaminante sino también de las mezclas equimolares de cada familia orgánica. A parte de la concentración de cada CE, fueron determinados el COT, la DQO y DBO a diferentes intervalos de tiempo.



Figura 27 Colector solar empleado en este trabajo (Fuente: propia).

Tabla 13 Especificaciones del colector solar empleado

Cantidad de tubos por módulo	8
Cantidad de módulos	3
Longitud total del tubo (mm)	1500
Longitud del tubo irradiada (mm)	1360
Diámetro externo del tubo (mm)	46
Espesor del tubo (mm)	1.4
Transmisividad del tubo	Por encima de 300 nm
Área total irradiada en el módulo (m ²)	0.2176

Potencia de la bomba (HP)	0.5
Revoluciones por minuto de la bomba (rpm)	3360
Caudal de la bomba (L min⁻¹)	1.6
Material del tubo	Vidrio de borosilicato (Pyrex)

3.3. DISEÑO EXPERIMENTAL

El efecto de cada parámetro operacional en la remoción de cada sustrato fue evaluado usando un diseño experimental multivariado. De esta forma se empleó la metodología de superficie de respuesta basada en un diseño central compuesto para determinar las condiciones que favorecen mayores porcentajes de degradación de cada compuesto. Esta clase de diseños experimentales es utilizada con el objetivo de hallar la mejor combinación de valores de cada factor experimental, que proporciona una óptima respuesta [116,117]. En este sentido, para cada POA fueron seleccionados aquellos parámetros que según la revisión bibliográfica influyen en la obtención de mayores porcentajes de degradación de cada analito, su efecto fue evaluado en un rango determinado y el arreglo que permitiera una mayor remoción en un tiempo específico (30 minutos) fue definido como condición óptima.

En los experimentos empleando foto-Fenton, el pH fue fijado en un valor de 3, el cuál ha sido ampliamente reportado como óptimo para favorecer los procesos oxidativos dado que evita que se presenten fenómenos como la precipitación de especies que disminuyan la cantidad del hierro disponible [29,100]. Por esta razón, los parámetros considerados fueron la dosis inicial de Fe²⁺ y de H₂O₂, cada uno de ellos a tres niveles de concentración, lo cual conduce a un total de 11 experimentos por cada sustancia evaluada, donde 4 ensayos (2ⁿ) corresponden a la parte factorial del diseño, 4 son puntos estrella y tres son puntos centrales, los cuales le dan validez estadística al sistema. Pruebas preliminares permitieron determinar las condiciones bajo las cuales cada familia orgánica podría ser degradada empleando dicho POA, basados en esto, fueron seleccionados los diferentes niveles de cada variable evaluada, como lo presenta la Tabla 14.

Tabla 14 Factores y niveles experimentales para la degradación de contaminantes emergentes empleando foto-Fenton.

Familia Orgánica	Factor	Niveles experimentales		
		Bajo	Medio	Alto
Alquil-parabenos	Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	7.0	14.0	21.0
	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	50	125	200
Benzofenonas	Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	56	112	168

	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	1000	2500	4000
--	---	------	------	------

Por otro lado, en los experimentos de degradación empleando fotocátalisis heterogénea, la influencia del pH de la solución y las concentraciones iniciales de catalizador TiO₂ y H₂O₂ fueron los parámetros evaluados. Dando como resultado un total de 17 experimentos (8 de la porción factorial, 6 puntos estrella y tres puntos centrales). La variable de respuesta fue igualmente, el porcentaje de degradación de cada compuesto luego de 30 minutos de tratamiento. Posterior a la realización de diferentes pruebas preliminares los tres niveles de cada factor fueron escogidos (Tabla 15).

Tabla 15 Factores y niveles experimentales para la degradación de contaminantes emergentes empleando Fotocátalisis heterogénea.

Factor	Niveles		
	Bajo	Medio	Alto
pH	3	6	9
TiO ₂ concentration (g L ⁻¹)	0.20	0.85	1.50
H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	50	100	150

Para optimizar cada sistema, fue necesario evaluar las variables y las interacciones que inflúan de forma significativa en el proceso. De esta forma, el diagrama de Pareto constituye una herramienta eficiente para evaluar el peso de diferentes parámetros sobre determinado resultado. Este gráfico consiste en un arreglo de barras similar al histograma, que se conjuga con una ojiva o curva de tipo creciente y que representa en forma decreciente el grado de importancia o peso que tienen los diferentes factores, y las interacciones entre ellos, que afectan a un proceso, operación o resultado. En este diagrama aparece una línea de referencia (la línea vertical continua), y cualquier efecto que la sobrepasa es potencialmente importante [28]. Así mismo este tipo de gráficos permite determinar qué clase de efecto (positivo o negativo) tiene cada variable o interacción sobre el proceso estudiado. Un efecto positivo de una variable/interacción indica que la degradación del contaminante se incrementa a valores altos del respectivo factor, mientras que un efecto negativo indica que la degradación del analito se incrementa a valores bajos de la variable.

Adicional a lo anterior, el uso de la metodología de superficie de respuesta permite obtener una expresión polinómica que relaciona la variable de interés (en este caso porcentaje de degradación luego de 30 minutos de tratamiento), en los que los coeficientes cuadráticos del polinomio positivos indican un efecto sinérgico, mientras que los coeficientes negativos indican un efecto antagónico entre dos o más variables.

Los resultados obtenidos fueron analizados usando el software estadístico Statgraphics Centurion XVI (Statpoint Technologies, USA). La validez estadística del sistema fue determinada mediante el análisis de varianza (ANOVA) con un nivel de confianza del 95%.

Una vez seleccionadas las condiciones que favorecen la obtención de mayores porcentajes de degradación para cada compuesto y cada proceso de oxidación avanzada, se realizaron experimentos aumentando el tiempo de reacción en aras de evaluar aspectos como la cinética de reacción, el grado de mineralización y la relación DBO_5/DQO . Adicionalmente, fue evaluado el efecto de la concentración inicial de cada sustrato teniendo en cuenta las condiciones de mejor desempeño. Para las mezclas de cada familia orgánica, se realizaron experimentos tomando como referencia el promedio de las condiciones óptimas de cada proceso de degradación.

Todas las condiciones específicas y resultados de cada diseño experimental serán expuestas en los Capítulos 4 y 5 del presente documento.



CAPÍTULO IV: REMOCIÓN DE DISRUPTORES ENDOCRINOS TIPO ALQUIL-PARABENO Y BENZOFENONA MEDIANTE EL PROCESO FOTOFENTON

4.1. REMOCIÓN DE COMPUESTOS TIPO ALQUIL-PARABENO

Como fue mencionado previamente, las concentraciones de Fe^{2+} y H_2O_2 han sido catalogadas como parámetros de gran importancia en la degradación de compuestos orgánicos empleando fotofenton [29,68]. Por esta razón, el efecto de estos factores en la remoción de substratos pertenecientes a la familia alquil-parabeno fue evaluado teniendo como referencia los niveles de cada variable expuestos en la Tabla 14. Así mismo, el valor del pH fue constante (3.0) durante todos los ensayos en aras de evitar, entre otras cosas, la formación de hidróxidos o complejos de hierro, que reduzcan el número de iones ferrosos disponibles para propiciar la generación de radicales hidroxilo y una eventual eliminación de la materia orgánica [29,100].

4.1.1. Efecto de la concentración inicial de Fe^{2+} en la degradación de PB

De acuerdo con las ecuaciones 1 y 10, la producción de radicales hidroxilo en el proceso fotofenton está ligada directamente a la cantidad de hierro presente en la solución reaccionante. Es por esto, que el efecto de la concentración inicial de Fe^{2+} en la remoción de MPB y EPB, fue evaluada variando dicho parámetro en el rango 7-21 mg L^{-1} . Las Figuras 28 y 29 corresponden al gráfico de efectos principales de cada variable en la remoción individual de cada contaminante. Este tipo de gráficos permite determinar el efecto de un parámetro independiente sobre una variable dependiente (en este caso el porcentaje de degradación de cada PB luego de 30 minutos de reacción) sin considerar el efecto de las demás variables que intervienen en el proceso (el valor de cada parámetro adicional es fijado en su nivel central). De esta forma, a partir de las figuras mencionadas, puede ser apreciado que un incremento en la concentración inicial de iones ferrosos promueve un aumento en el grado de eliminación de cada uno de los parabenos. En este sentido, para el MPB (Figura 28) el porcentaje máximo de remoción fue alcanzado a una condición máxima de Fe^{2+} correspondiente a 21 mg L^{-1} , lo cual confirma que un incremento en el valor de este factor conduce a una mayor generación de radicales $\text{OH}\cdot$ y una subsecuente degradación del analito. Estos resultados también permiten apreciar que la concentración óptima de iones férricos que promovería un aumento en el porcentaje de degradación del compuesto sería superior a 21 mg L^{-1} , valor correspondiente al límite superior del rango evaluado. Sin embargo, no se exploraron niveles más altos de dicha variable, ya que esto podría implicar gastos adicionales de reactivos, no sólo de la sal que provee las especies ferrosas (FeCl_2) sino

también de los compuestos requeridos para la disposición de los residuos generados al final de cada reacción y que no pueden ser vertidos directamente a la red de alcantarillado debido a la cantidad de hierro presente, el cual al actuar como catalizador va a permanecer en el sistema. Este aspecto toma más relevancia a la hora de llevar a cabo los experimentos a escala de planta piloto, donde se procesaron más de 100 L de solución implicando que las cantidades de reactivos necesarias fueran mayores, así como la cantidad de desechos. Adicionalmente, como puede observarse en la figura 28 después de 30 minutos de reacción bajo los niveles evaluados en este trabajo, más del 90 % del analito fue removido, por lo que si bien una dosis más alta de Fe^{2+} podría acelerar el proceso, la diferencia con los resultados obtenidos bajo nuestras condiciones experimentales no sería muy notable.

Por su parte, en la degradación de EPB (Figura 29) se aprecia que el incremento a la dosis inicial de Fe^{2+} de 7 a aproximadamente 17 mg L^{-1} genera un mayor porcentaje de degradación del contaminante. No obstante, un efecto inhibitorio se hace evidente si la concentración del catalizador es mayor al límite superior de dicho rango. Esta situación es debida probablemente al hecho de que altas concentraciones de Fe^{2+} promueven una mayor producción de radicales los cuales tienen la capacidad de oxidar al compuesto orgánico. Sin embargo, cuando se presenta un exceso de Fe^{2+} , éste puede reaccionar con los $\text{OH}\cdot$ tal como lo muestra la ecuación 3 (efecto “scavenger”) reduciendo de esta forma el número de radicales disponibles para propiciar la degradación del sustrato [100,118].

4.1.2. Efecto de la concentración inicial de H_2O_2 en la degradación de PB

El buen desempeño de las tecnologías Fenton y foto-Fenton en la remoción de diferentes compuesto orgánicos es influenciado principalmente por la cantidad de peróxido de hidrógeno presente en la solución, ya que este es la fuente directa de radicales hidroxilo durante el tiempo de reacción [119]. En este sentido, los gráficos de efectos principales (Figuras 28 y 29) representan el efecto de la dosis inicial de H_2O_2 en la degradación de MPB y EPB, teniendo como referencia el rango presentado en la Tabla 14 (concentraciones entre 50 y 200 mg L^{-1}). Como puede apreciarse, un incremento en la concentración de H_2O_2 promueve un mayor grado de eliminación de cada compuesto debido posiblemente a una mayor generación de radicales $\text{OH}\cdot$ a partir de la descomposición del H_2O_2 luego de reaccionar con las especies Fe^{2+} . Para el metilparabeno, un aumento en la concentración de peróxido de hidrógeno de 50 a aproximadamente 155 mg L^{-1} conduce a una mejora notable en la remoción del sustrato (porcentajes de degradación de 47 y 80% respectivamente). Sin embargo, si la dosis inicial de H_2O_2 es mayor a 155 mg L^{-1} , un efecto inhibitorio tiene lugar. Esta situación fue similar para el EPB, bajo concentraciones iniciales de H_2O_2 en un rango de 50 - 135 mg L^{-1} , la degradación del analito fue de 55 y 79% respectivamente, pero cuando la dosis de H_2O_2 fue 200 mg L^{-1} el porcentaje de remoción fue de tan sólo el 63% . Dichos efectos inhibitorios pueden ser atribuidos al atrapamiento (scavenging) de los radicales $\text{OH}\cdot$ a causa del exceso de H_2O_2 y/o su generación a partir de los procesos de recombinación del radical, tal y como lo presentan las ecuaciones 6 y 7. El H_2O_2

puede reaccionar con $\text{OH}\cdot$, generando al radical hidroperoxilo ($\text{HO}_2\cdot$), el cual es un agente oxidante mucho más débil y que adicionalmente también puede atrapar al radical $\text{OH}\cdot$ formando oxígeno y agua (ecuación 9), de esta manera, el número de radicales hidroxilo disponibles para oxidar la materia orgánica se ve disminuido [71,74,120].

4.1.3. Optimización de las condiciones de degradación de PB empleando foto-Fenton

En la sección de Metodología fue establecido el uso de un diseño central compuesto de cara centrada con el objetivo de determinar la influencia de la concentración de Fe^{2+} y H_2O_2 en la remoción de los contaminantes emergentes bajo estudio mediante el empleo de foto-Fenton. De esta manera, la Tabla 16 muestra la matriz experimental seguida y el factor de respuesta, correspondiente al porcentaje de degradación del sustrato luego de 30 min de tratamiento, para cada ensayo efectuado. Asimismo, las Figuras 30 y 31 corresponden a los diagramas de superficie de respuesta y de superficie de contorno obtenidos para cada compuesto luego de llevar a cabo los diferentes experimentos contemplados en el diseño estadístico.

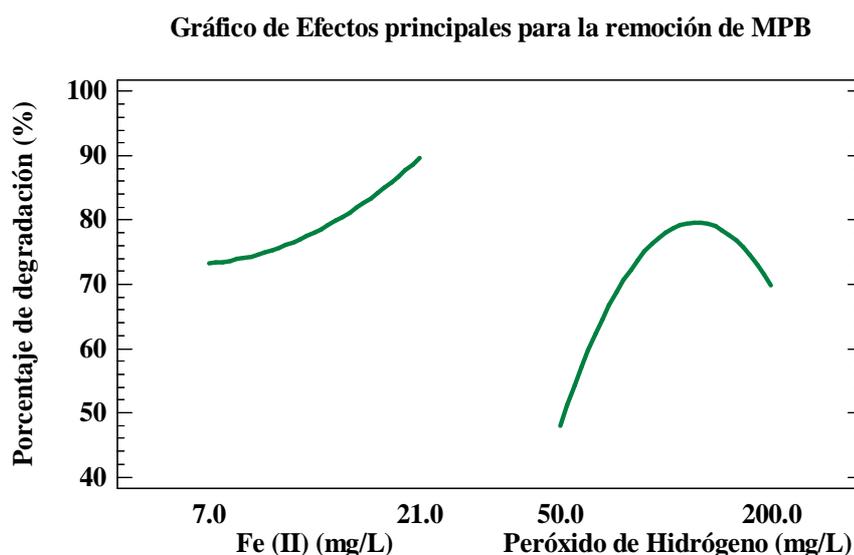


Figura 28 Gráfico de efectos principales para la remoción de MPB empleando foto-Fenton (concentración inicial del sustrato: 1.0 mg L^{-1} , temperatura: $35 \pm 2^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2} , tiempo de reacción: 30 min).

Gráfico de Efectos principales para la remoción de EPB

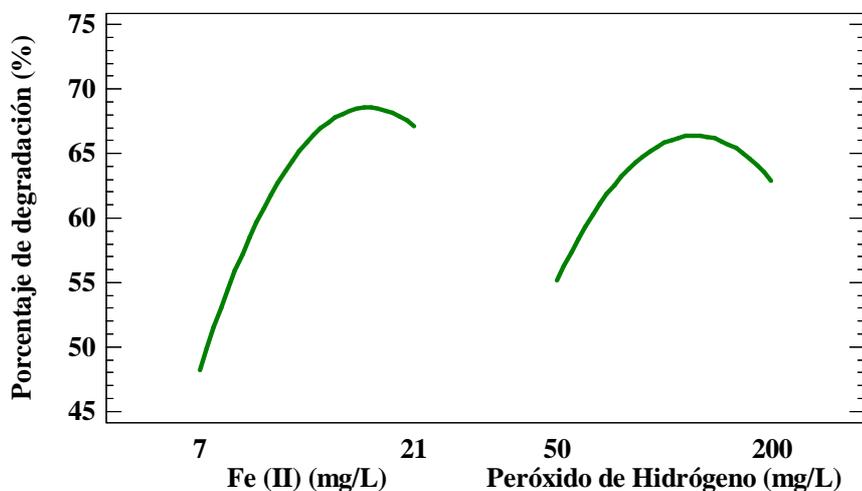


Figura 29 Gráfico de efectos principales para la remoción de EPB empleando foto-Fenton (concentración inicial del sustrato: 1.0 mg L^{-1} , temperatura: $35 \pm 2^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2} , tiempo de reacción: 30 min).

Tabla 16 Diseño experimental para la degradación de PB empleando foto-Fenton (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L^{-1} , temperatura: $35 \pm 2^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2} , tiempo de reacción: 30 minutos).

Tratamiento	Concentración de Fe^{2+} (mg L^{-1})	Concentración de H_2O_2 (mg L^{-1})	Porcentaje de degradación MPB (%)	Porcentaje de degradación EPB (%)
1	7	200	61.8	45.7
2	21	200	88.3	58.2
3	14	125	78.6	65.8
4	7	50	45.4	35.0
5	14	200	66.2	68.4
6	21	50	53.5	61.3
7	14	50	51.8	52.9
8	7	125	74.2	50.3
9	21	125	89.0	68.2
10	14	125	77.0	64.9
11	14	125	78.1	63.6

Con el fin de seleccionar aquellas condiciones que favorecen un mayor grado de degradación de cada compuesto, bajo las condiciones experimentales seleccionadas, es necesario evaluar qué variables e interacciones entre ellas afectan significativamente la eliminación de cada analito. Las Figuras 32 y

33 corresponden a los diagramas de Pareto para cada proceso de degradación e ilustran la magnitud y significancia del efecto de cada factor e interacción sobre la variable de respuesta, es decir, sobre el porcentaje de remoción de MPB y EPB según sea el caso [28]. Este tipo de gráficos, como fue expuesto previamente, contiene una línea de referencia vertical, y cualquier efecto o interacción que la sobrepase tiene una influencia importante sobre el sistema estudiado. De esta forma, un efecto positivo (+) indica que la remoción del contaminante orgánico incrementa con la presencia de niveles altos del respectivo parámetro o interacción; mientras un efecto negativo (-) significa que la degradación aumenta a niveles bajos del respectivo factor/interacción. Por consiguiente, de acuerdo con la Figura 32, las variables e interacciones que pueden ser consideradas como significativamente importantes para la degradación de metilparabeno empleando foto-Fenton son la concentración de H_2O_2 (B), su valor cuadrático (BB), la concentración de Fe^{2+} (A) y la interacción $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{2+}$ (AB). El diagrama de Pareto también indica que mientras el factor cuadrático de la concentración de H_2O_2 tiene un efecto negativo en la degradación del contaminante, la concentración de H_2O_2 , la concentración de Fe^{2+} y la interacción $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{2+}$ tienen un efecto positivo.

Por su parte, la Figura 33 permite inferir que los parámetros que afectan significativamente la remoción de etilparabeno bajo el sistema foto-Fenton empleado, son la concentración inicial de Fe^{2+} (A), seguida por los valores cuadráticos de las dosis iniciales de cada reactivo (AA y BB) y la concentración de H_2O_2 (B). Teniendo un efecto positivo sobre el resultado, las concentraciones de los iones ferrosos y peróxido de hidrógeno, en contraste con sus valores cuadráticos que generan un efecto negativo.

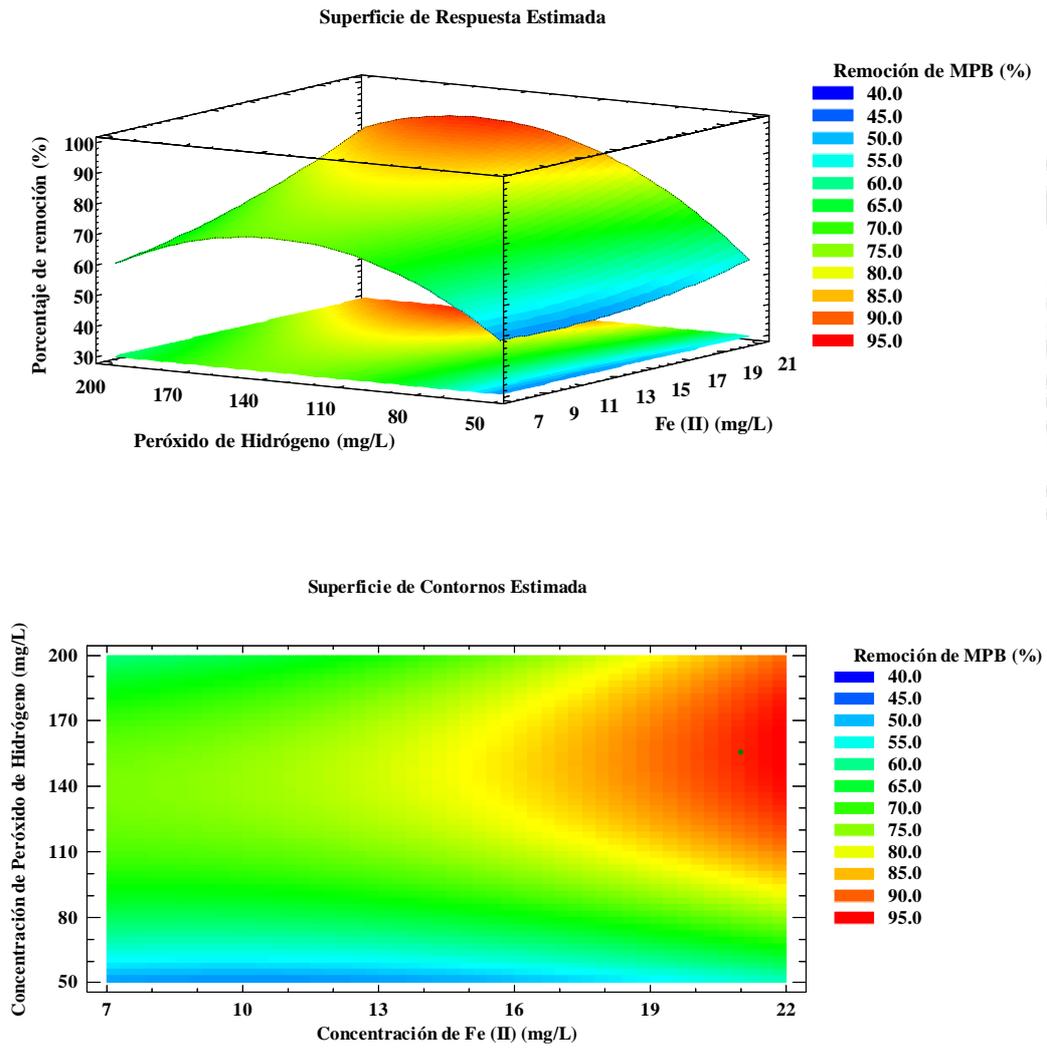


Figura 30 Superficie de respuesta y superficie de contorno estimadas para la degradación de MPB empleando foto-Fenton (concentración inicial de contaminante: 1.0 mg L^{-1} , temperatura: $35 \pm 2^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2} , tiempo de reacción: 30 minutos).

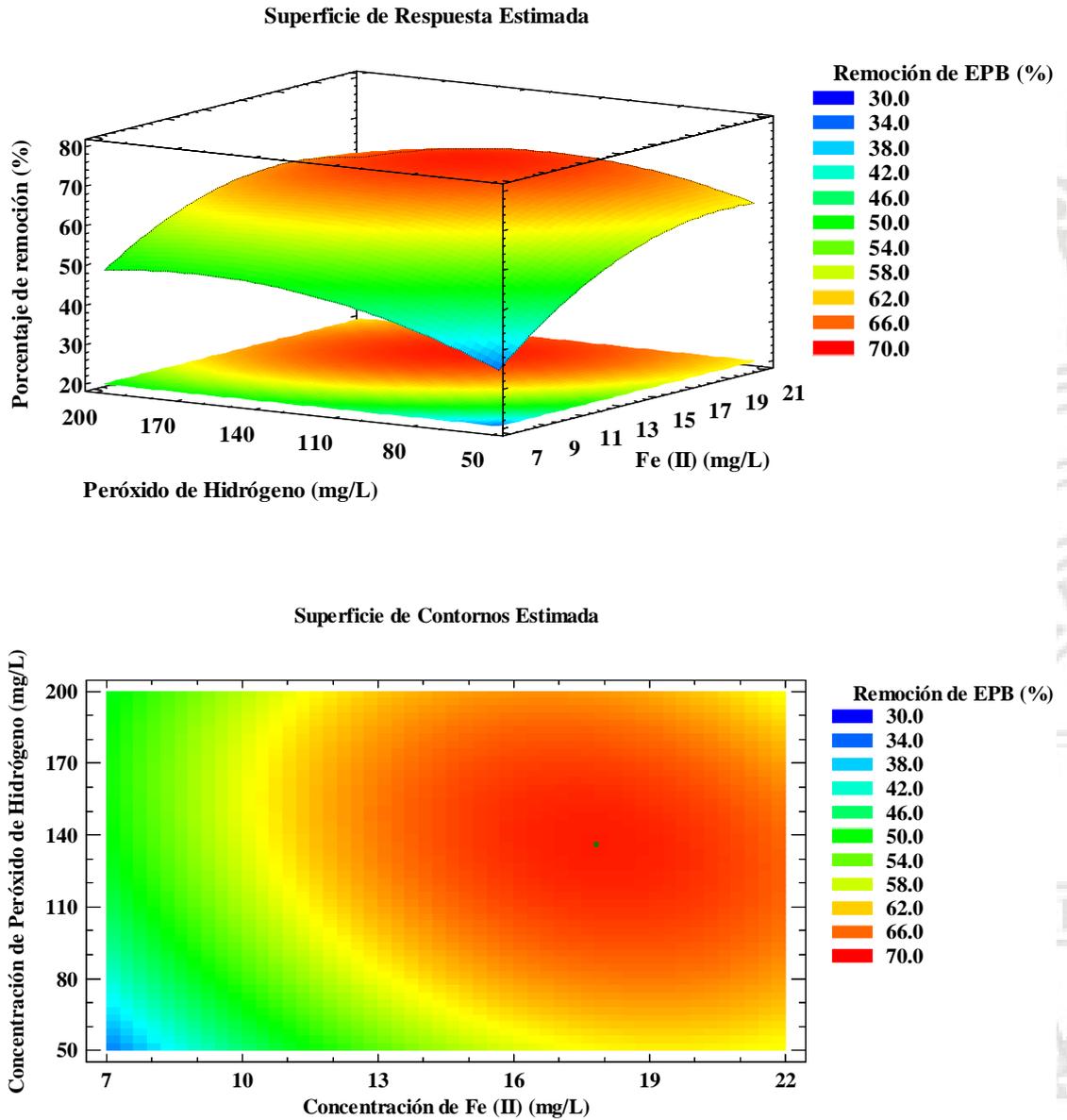


Figura 31 Superficie de respuesta estimada y superficie de contorno estimadas para la degradación de EPB empleando foto-Fenton (concentración inicial de contaminante: 1.0 mg L^{-1} , temperatura: $35 \pm 2^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2} , tiempo de reacción: 30 minutos).

Diagrama de Pareto para la remoción de MPB

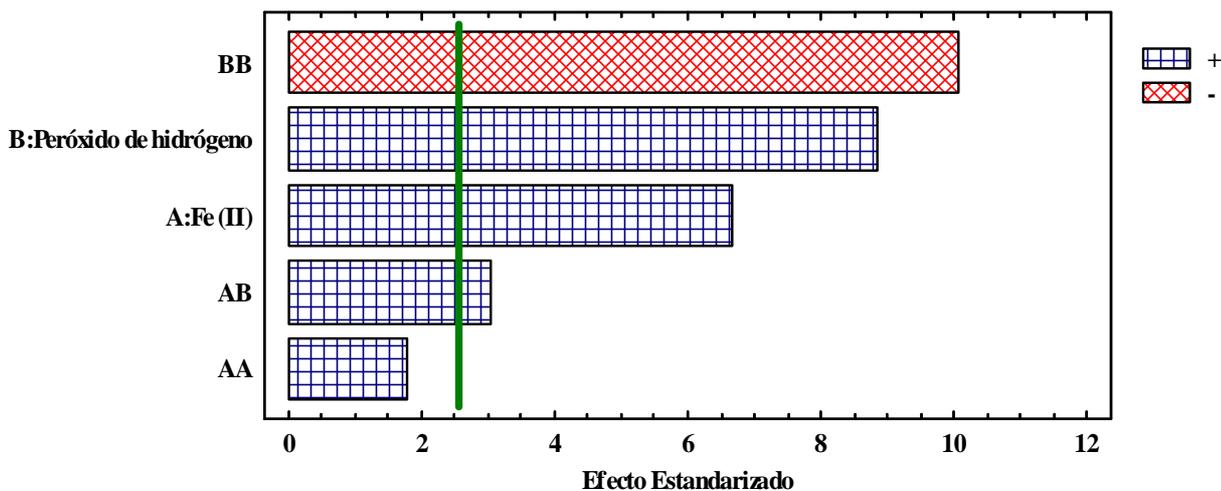


Figura 32 Diagrama de Pareto para la degradación de MPB empleando foto-Fenton (concentración inicial de contaminante: 1.0 mg L⁻¹, temperatura: 35 +/- 2°C, irradiancia: 350 W m⁻², tiempo de reacción: 30 minutos).

Diagrama de Pareto para la remoción de EPB

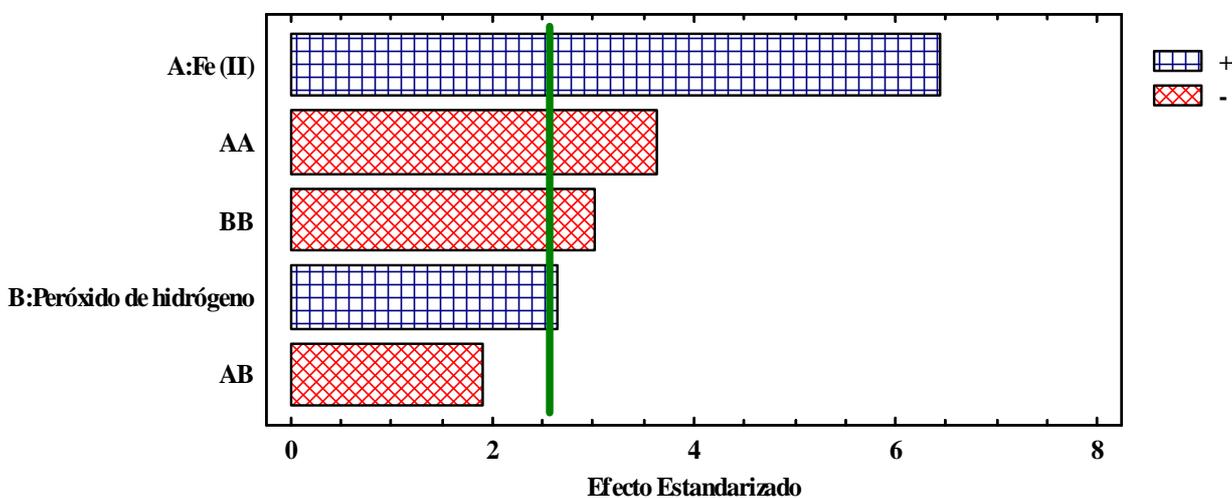


Figura 33 Diagrama de Pareto para la degradación de EPB empleando foto-Fenton (concentración inicial de contaminante: 1.0 mg L⁻¹, temperatura: 35 +/- 2°C, irradiancia: 350 W m⁻², tiempo de reacción: 30 minutos).

Las figuras 32 y 33 permiten apreciar que existen algunas discrepancias en términos de los efectos estandarizados (significancia) de los diferentes parámetros evaluados y las interacciones entre estos sobre los procesos de remoción de MPB y EPB. Dichas diferencias indican que a pesar de que ambos compuestos pertenecen a una misma familia orgánica debido probablemente a las propiedades

fisicoquímicas de cada analito y al ambiente químico generado al interior de la solución determinados factores/interacciones toman más protagonismo o tienen una mayor influencia sobre la variable de respuesta, en este caso el porcentaje de remoción del PB. Entre el metilparabeno y el etilparabeno existe una diferencia a nivel de estructura molecular en el número de carbonos de la cadena alifática, lo cual está relacionado con cambios en propiedades como la solubilidad, la toxicidad y la velocidad de reacción con diferentes especies oxidantes incluyendo al radical hidroxilo [13,14,121], de esta forma, si se tiene en cuenta que en las reacciones tipo foto-Fenton participan varias especies químicas y que a medida que transcurre la reacción se van generando diferentes intermediarios, es probable que la distribución de las diferentes especies en el seno de la solución haga que un parabeno sea más recalcitrante que otro a un determinado tratamiento y que las interacciones entre los factores evaluados en unos casos sean significativas o no.

El análisis de las superficies de respuesta obtenidas y los datos experimentales permite la obtención de un modelo polinómico que relaciona al factor de respuesta con aquellos parámetros e interacciones significativas, luego de 30 minutos de irradiación. Por consiguiente, gracias a un análisis de regresión múltiple empleando el software estadístico Statgraphics Centurion XVI, fueron obtenidos los modelos representados por las ecuaciones 21 y 22.

$$\text{Degradación de MPB (\%)} = 9.36 + 0.08[\text{Fe}^{2+}] + 0.83[\text{H}_2\text{O}_2] + 8.70 \times 10^{-3}[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2] - 3.20 \times 10^{-3}[\text{H}_2\text{O}_2]^2 \quad (21)$$

$$\text{Degradación de EPB (\%)} = -11.26 + 6.04 [\text{Fe}^{2+}] + 0.35 [\text{H}_2\text{O}_2] - 0.17 [\text{Fe}^{2+}]^2 - 1.210^{-3} [\text{H}_2\text{O}_2]^2 \quad (22)$$

Donde, $[\text{Fe}^{2+}]$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]$ corresponden a las concentraciones iniciales de iones ferrosos y de peróxido de hidrógeno (mg L^{-1}) respectivamente.

Los coeficientes de cada variable e interacción en la expresión polinómica indican la significancia (positiva o negativa) de su respectivo efecto sobre la degradación de los PB bajo estudio. En este sentido, el coeficiente negativo del valor cuadrático de la concentración de peróxido de hidrógeno en ambas expresiones matemáticas confirma que la concentración óptima de este factor es un valor intermedio dentro del rango evaluado, es decir, alrededor de 155 mg L^{-1} para el MPB y 135 mg L^{-1} para el EPB, esto significa que valores muy altos o muy bajos de dosis inicial de H_2O_2 tienen efectos inhibitorios en el grado de remoción de los sustratos. Así mismo, en cuanto a la concentración inicial de Fe^{2+} , tanto los diagramas de Pareto como las ecuaciones propuestas, indican que en el proceso de remoción de MPB, aumentar su valor implica una mejora en el porcentaje de degradación del compuesto, mientras que el caso de la eliminación de EPB el coeficiente negativo del término $[\text{Fe}^{2+}]^2$ permite inferir que la concentración óptima de iones ferrosos es un valor intermedio, lo cual es consistente con los diagramas de efectos principales expuestos previamente (Figuras 28 y 29).

Por otro lado, en el caso de la interacción Fe^{2+} - H_2O_2 , su coeficiente positivo en el modelo obtenido para la eliminación de MPB y el gráfico de Pareto asociado, representa un efecto aditivo o sinérgico entre las variables, lo cual indica que un incremento en la concentración de ambos reactivos promueve una mejora en la degradación del contaminante empleando el proceso foto-Fenton, bajo las condiciones experimentales definidas.

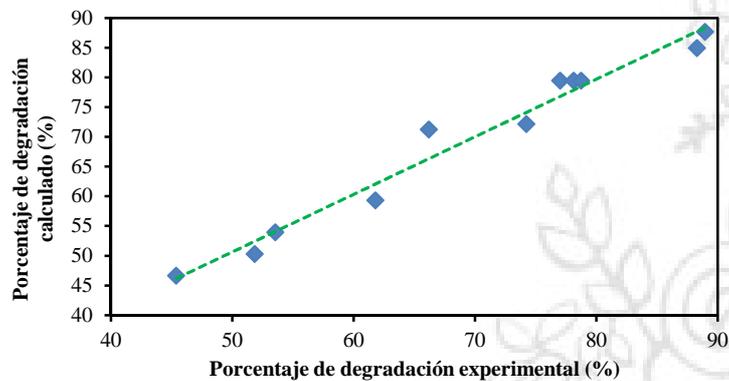


Figura 34 Relación entre los resultados experimentales y aquellos calculados con el modelo polinómico para la remoción de MPB empleando foto-Fenton.

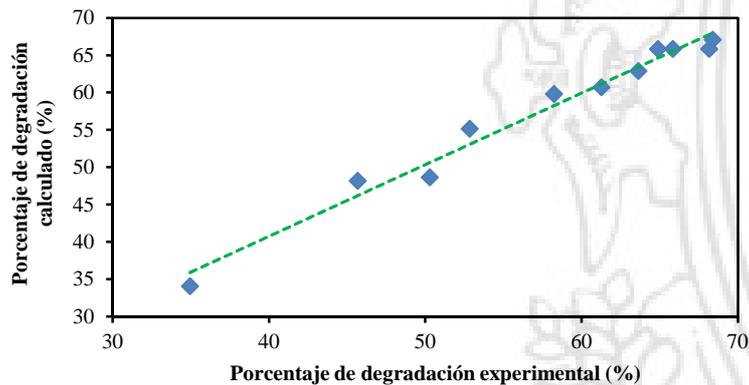


Figura 35 Relación entre los resultados experimentales y aquellos calculados con el modelo polinómico para la remoción de EPB empleando foto-Fenton.

Las Figuras 34 y 35 permiten apreciar la relación entre los valores observados (resultados experimentales) y aquellos calculados por cada modelo. En general, puede apreciarse, que los resultados experimentales se ajustan adecuadamente a los valores obtenidos a partir de las ecuaciones matemáticas. Los coeficientes de correlación (que permiten medir la capacidad predictiva del modelo ajustado, R^2) fueron 96.55 % y 94.27 % para la remoción de MPB y EPB respectivamente, lo cual indica, que las ecuaciones 21 y 22 predicen adecuadamente la eliminación de los contaminantes bajo las condiciones experimentales de este proyecto.

De acuerdo con lo expuesto y las expresiones matemáticas obtenidas, la Tabla 17 presenta las condiciones que favorecen una máxima remoción de los PB objetivo, bajo las condiciones evaluadas.

Tabla 17 Nivel óptimo de cada factor para la remoción de PB empleando foto-Fenton.

Compuesto	Factor	Valor óptimo
Metilparabeno	Concentración de Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	21.0
	Concentración H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	155.4
Etilparabeno	Concentración de Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	17.8
	Concentración H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	136.0

4.1.4. Degradación de PB empleando las condiciones óptimas

Una vez seleccionadas las condiciones, bajo el rango de estudio, que propician porcentajes más altos de remoción de cada parabeno, fueron llevados a cabo diferentes ensayos de foto-degradación que permitiesen esclarecer cada proceso. Las Figuras 36 y 37 ilustran los resultados obtenidos, a partir de estos, puede ser apreciado que en el caso del MPB, empleando el proceso foto-Fenton (condiciones óptimas), el contaminante fue removido casi completamente luego de 120 minutos de tratamiento, mientras que usando el proceso Fenton tradicional (Fe²⁺/H₂O₂), luego de 300 minutos de reacción sólo un ~50% del sustrato fue eliminado, lo cual permite inferir que en efecto la presencia de radiación lumínica mejora el desempeño del proceso, debido a la regeneración cíclica de iones ferrosos y su subsecuente reacción con el peróxido de hidrógeno generando radicales libres OH•.

Adicionalmente, fueron llevados a cabo diferentes experimentos de control a partir de los cuales el efecto de los diferentes actores involucrados en la remoción del sustrato fue analizado. En este sentido, empleando sólo radiación de luz (fotólisis) menos del 1% del contaminante fue removido, lo cual es consistente con los hallazgos de Lin et al [84], quienes evaluaron la foto-estabilidad del metilparabeno bajo condiciones de luz artificial, hallando que este compuesto no sufre transformación alguna debido a la acción fotolítica. Por su parte, la combinación de Fe²⁺ y luz solar simulada permitió una degradación del contaminante cercana al 22%, lo cual es debido probablemente al hecho de que los iones ferrosos pueden reaccionar, bajo radiación lumínica, con el oxígeno disuelto en la solución y generar Fe³⁺ y el radical anión superóxido (O₂⁻), que promueve la formación de H₂O₂ (ecuaciones 23 y 24), el cual eventualmente reaccionaría con Fe²⁺ formando radicales libres OH• (ecuación 1) [122].



Finalmente, los resultados de los tratamientos oxidación con H_2O_2 , H_2O_2 /luz e hidrólisis a pH 3 muestran que cerca del 2% de MPB fue removido bajo dichas condiciones lo cual indica que el H_2O_2 sólo o en combinación con radiación de luz en el espectro evaluado (longitudes de onda entre 300 y 800 nm) tiene un bajo efecto en la degradación del sustrato.

En el caso del etilparabeno, la Figura 37 permite apreciar que bajo las condiciones óptimas de tratamiento, prácticamente todo el compuesto es eliminado luego de 180 minutos de reacción. Adicionalmente, sin la presencia de radiación (sistema Fe^{2+}/H_2O_2) solamente un 53% de degradación del sustrato es alcanzado luego de 300 minutos. Por su parte, el sistema Fe^{2+} /radiación condujo a una remoción del sustrato del 19.3%, como resultado de la generación de radicales $OH\cdot$ luego de la reacción de Fe^{2+} y O_2 bajo condiciones de radiación de luz simulada, tal y como fue mencionado previamente. Complementariamente, los resultados experimentales indican que la eliminación de EPB bajo los tratamientos H_2O_2 /luz, H_2O_2 e hidrólisis fue mínima (porcentajes de remoción menores al 5 %), situación similar ocurrida con los experimentos de fotólisis lo cual corrobora los reportes de varios autores sobre la foto-estabilidad de este compuesto a condiciones ambientales [85,87].

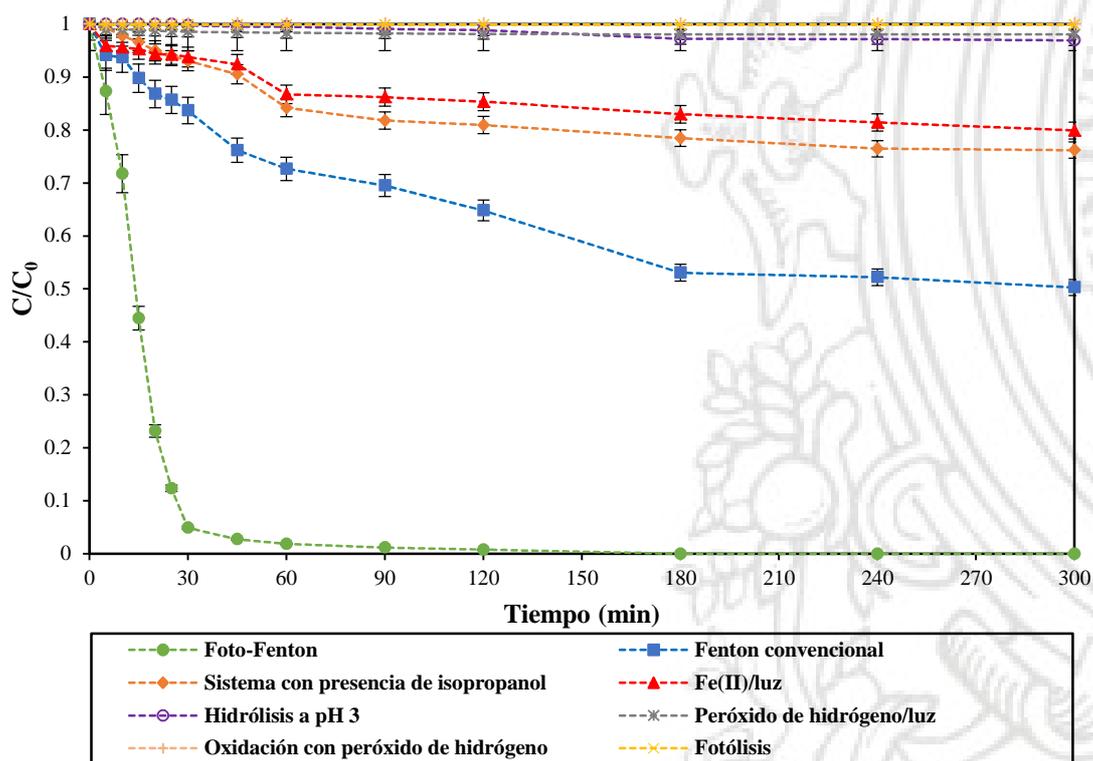


Figura 36 Remoción de MPB bajo condiciones óptimas (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L^{-1} , Fe^{2+} : 21 mg L^{-1} , H_2O_2 : 155.4 mg L^{-1} , pH: 3.0, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

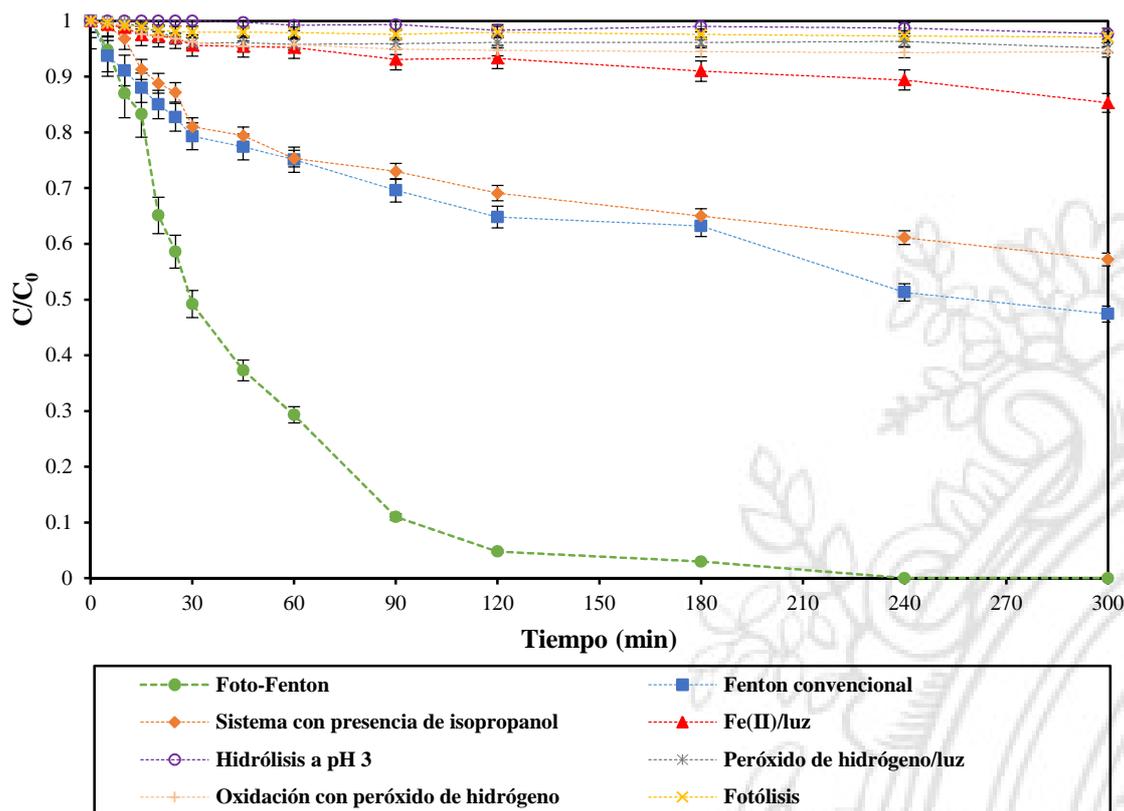


Figura 37 Remoción de EPB bajo condiciones óptimas (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L^{-1} , Fe^{2+} : 17.8 mg L^{-1} , H_2O_2 : 136 mg L^{-1} , pH: 3.0, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

Finalmente, con el fin de clarificar el rol de los radicales libres hidroxilo en la degradación de cada PB, fueron llevados a cabo experimentos bajo la presencia de isopropanol (i-PrOH), el cual es conocido como un buen agente scavenger (de atrapamiento) de radicales $\text{OH}\cdot$ (constante de reacción entre el radical e i-PrOH: $1.9 \times 10^9 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [98,123]. Los resultados obtenidos, en efecto, muestran que la presencia del alcohol (concentración 100 mg L^{-1}) reduce notablemente la remoción de los sustratos, lo cual permite inferir que los radicales libre hidroxilo son la principal especie oxidante involucrada en la degradación de MPB y EPB empleando el proceso foto-Fenton bajo las condiciones experimentales expuestas en este documento.

4.1.5. Estudio de los efectos sinérgicos

Un efecto sinérgico se produce cuando la acción conjunta de la presencia simultánea de varios agentes supone una incidencia mayor que el efecto suma de las incidencias contempladas aisladamente de cada uno de ellos, lo cual representa un aumento significativo en el desempeño de un determinado proceso. En los sistemas foto-Fenton la adición de radiación lumínica busca mejorar la degradación

de la materia orgánica con respecto al proceso Fenton convencional por lo que la sinergia (Si) del proceso puede ser calculada según la ecuación 25.

$$Si = \frac{\text{Porcentaje del sustrato eliminado por foto-Fenton}}{\text{Porcentaje del sustrato eliminado por Fenton} + \text{Porcentaje del sustrato eliminado radiación (fotólisis)}} \quad (25)$$

De esta forma, para el proceso de remoción de MPB se tomó como referencia un tiempo de reacción de 120 minutos, en el cual casi el 100% del compuesto fue eliminado empleando el sistema $Fe^{2+}/H_2O_2/luz$, así la Figura 38 representa el porcentaje de degradación obtenido tanto con la acción conjunta de los actores (foto-Fenton) y los procesos individuales. El valor de la Si en este caso fue de 2.74 lo cual representa que la radiación de luz en conjunto con Fe^{2+}/H_2O_2 permite la remoción del sustrato casi tres veces más rápido que bajo condiciones propias del proceso Fenton convencional.

Análogamente, para el caso del EPB, el análisis del efecto sinérgico fue llevado a cabo tomando como referencia un tiempo de 180 min, en el cual bajo el proceso foto-Fenton se obtuvo casi un 100% de remoción del analito. En este sentido, la Figura 38 presenta los porcentajes de degradación de EPB tanto para el procedimiento $Fe^{2+}/H_2O_2/Luz$ como para el sistema Fe^{2+}/H_2O_2 y la fotólisis. Basados en la ecuación 25, la sinergia correspondiente equivale a 2.47 lo que implica que el tratamiento es mejorado en más del doble.

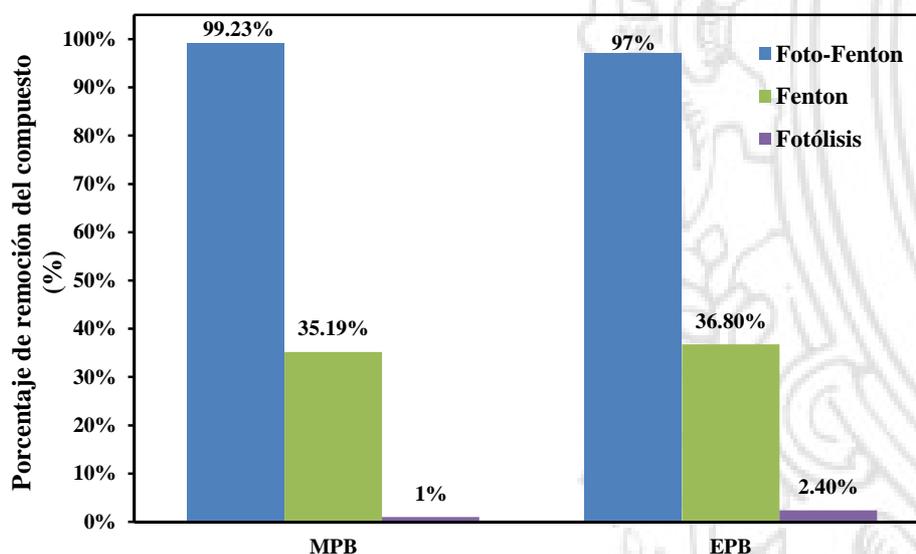


Figura 38 Porcentajes de remoción de MPB y EPB empleando foto-Fenton, Fenton y fotólisis.

4.1.6. Efecto de la concentración inicial del sustrato / Cinética de reacción

El efecto de la concentración inicial de los PB en el proceso de foto-degradación fue evaluado variando este parámetro en el rango 0.5-2.0 mg L⁻¹. De esta forma los resultados obtenidos, representados por las Figuras 39 y 40 indican que independientemente de la concentración inicial, más del 80% de cada compuesto fue eliminado luego de 120 minutos de reacción.

A pesar de que en los procesos Fenton y foto-Fenton, hay involucradas más de una especie reactiva, ha sido ampliamente reportado que este tipo de reacciones pueden ser descritas por una cinética de pseudo-primer orden con respecto a la concentración del sustrato (Ecuación 26) debido a que esta es mucho mayor respecto a la de las especies reactivas responsables de su degradación [119,124].

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{aparente}C \rightarrow -\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_{aparente}t \quad (26)$$

Donde r corresponde a la velocidad de degradación del compuesto, C_0 a su concentración inicial y $k_{aparente}$ a la constante de pseudo-primer orden de reacción.

De esta forma, la Figura 41 representa la relación entre la concentración inicial de cada parabeno y la velocidad inicial de reacción (r_0) calculada como el cambio en la concentración del compuesto durante el primer minuto de reacción ($\Delta C/\Delta t$). De la gráfica puede apreciarse que la velocidad inicial de remoción de cada analito crece con el aumento de su concentración inicial y que dichos resultados se ajustan adecuadamente al modelo cinético de pseudo-primer orden (valores de R^2 de 0.9913 y 0.9889 para la remoción de MPB y EPB respectivamente), lo que permite concluir que bajo las condiciones experimentales, la remoción de los compuestos satisface una cinética de pseudo primer orden, con constantes de reacción para el metil y etilparabeno de 0.0682 y 0.0412 min^{-1} , respectivamente.

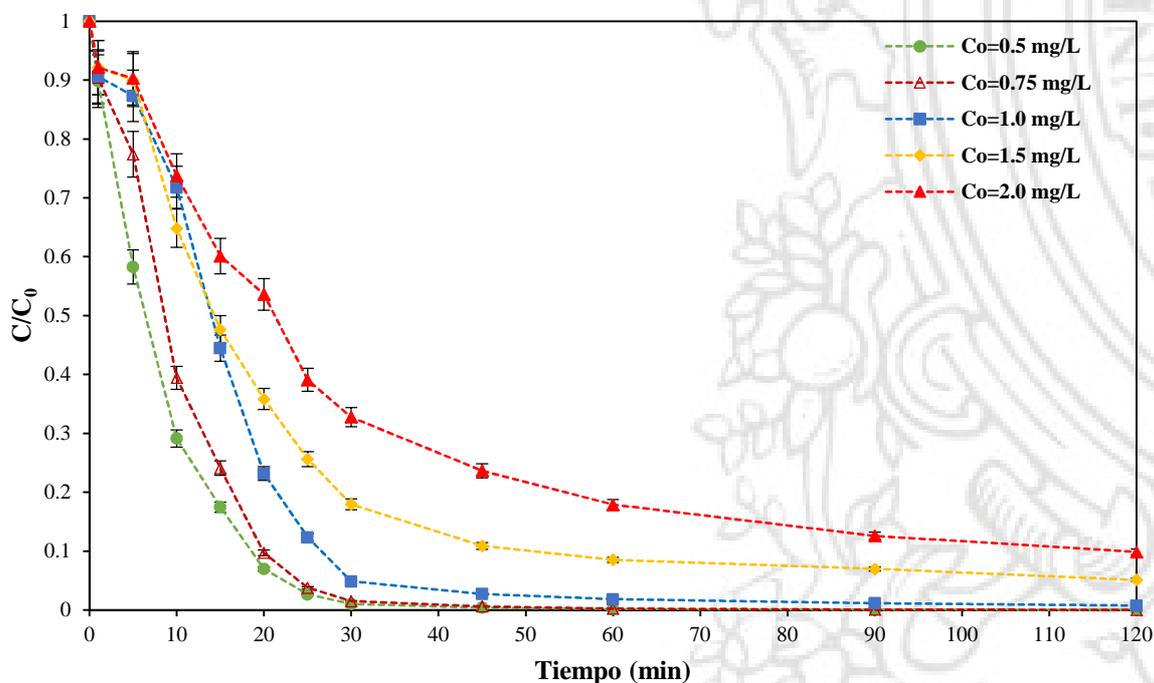


Figura 39 Efecto de la concentración inicial del contaminante en la degradación de MPB empleando foto-Fenton (pH: 3.0, Fe^{2+} : 21 mg L^{-1} , H_2O_2 : 155.4 mg L^{-1} , temperatura: 35 +/- 2°C, irradiancia: 350 W m^{-2}).

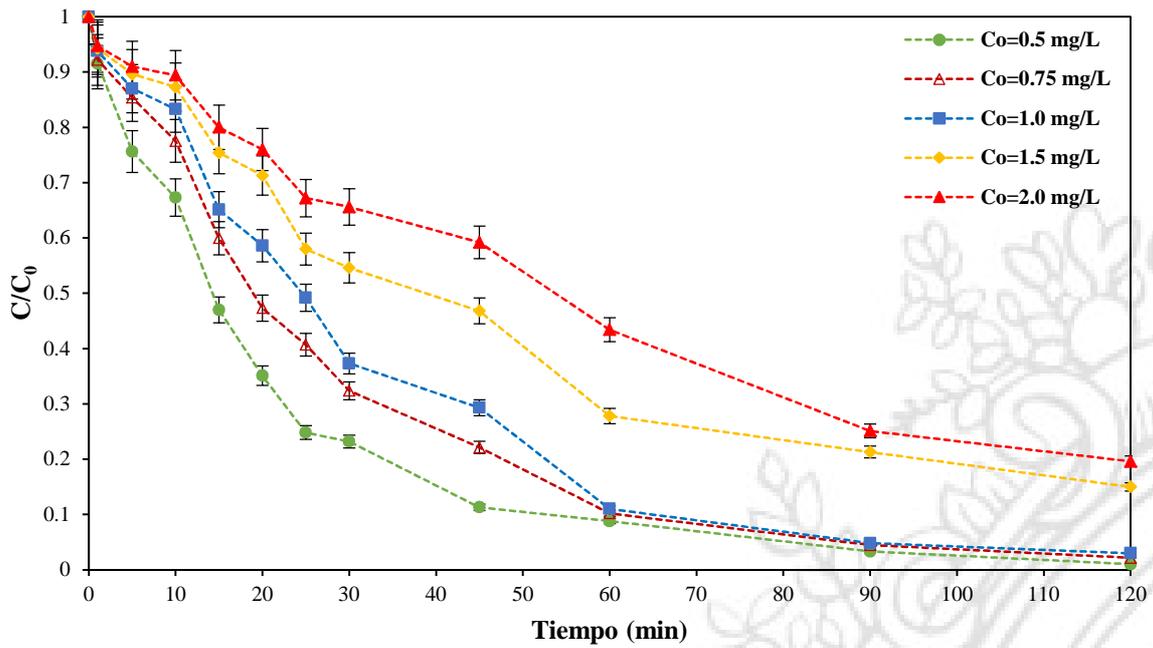


Figura 40 Efecto de la concentración inicial del contaminante en la degradación de EPB empleando foto-Fenton (pH: 3.0, Fe^{2+} : 17.8 mg L^{-1} , H_2O_2 : 136 mg L^{-1} , temperatura: $35 \pm 2^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

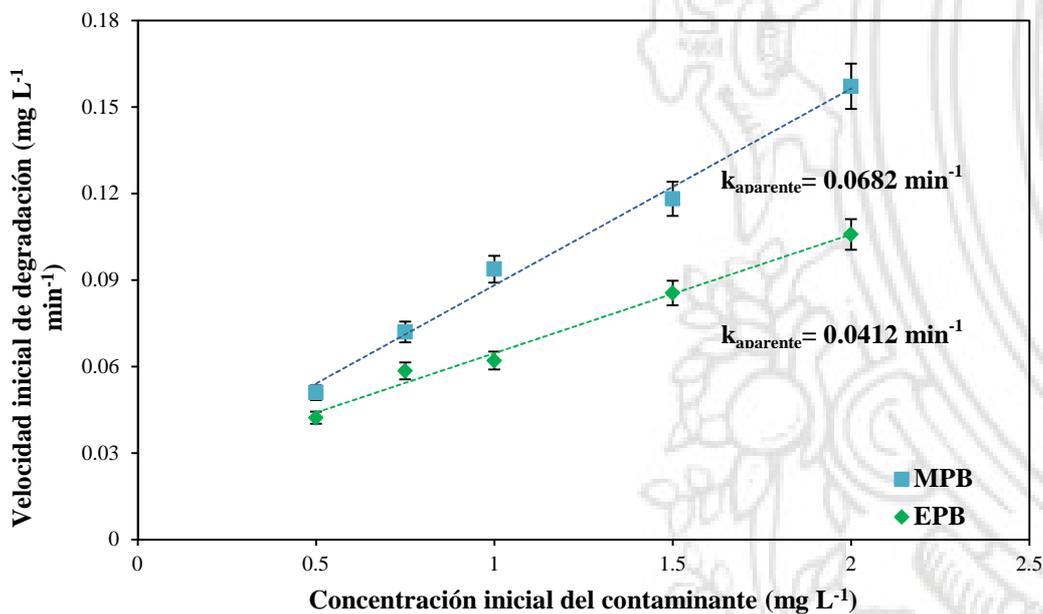


Figura 41 Velocidad inicial de reacción como función de la concentración de cada compuesto (MPB Fe^{2+} : 21 mg L^{-1} , H_2O_2 : 155.4 mg L^{-1} , EPB Fe^{2+} : 17.8 mg L^{-1} , H_2O_2 : 136 mg L^{-1} ; pH: 3.0, temperatura: $35 \pm 2^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

Las diferencias encontradas respecto a la cinética de degradación del MPB y del EPB bajo los diferentes tratamientos realizados (Figuras 36 y 37) y luego de evaluar el efecto de la concentración

inicial de cada sustrato sobre el rendimiento de la reacción, podrían estar asociadas al hecho de que existe una mayor competencia entre el ataque del radical hidroxilo sobre el radical etilo de la molécula del etilparabeno (formándose un radical secundario con estructura $R - \text{COO}\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$) y el ataque al anillo aromático (el cual conduciría a reacciones como la hidroxilación y eventualmente a la degradación del parabeno), en comparación con el mismo ataque sobre el grupo metilo del MPB (se formaría un radical primario tipo $R - \text{COO}\dot{\text{C}}\text{H}_2$). En la literatura ha sido reportado [125], por ejemplo, que la velocidad de reacción entre el radical $\text{OH}\cdot$ y el acetato de etilo en medio acuoso es ~ 3.3 veces mayor que la del mismo radical con el acetato de metilo, situación que podría darse en la misma forma en los compuestos tipo PB bajo estudio en los grupos alquilo correspondientes, por lo tanto habría una mayor competencia entre la reacción del radical $\text{OH}\cdot$ y el grupo etilo del EPB y la reacción entre el mismo radical y el anillo aromático del analito, lo que explicaría porque la velocidad de degradación del MPB es superior a la del EPB.

4.1.7. Estudios de mineralización y biodegradabilidad

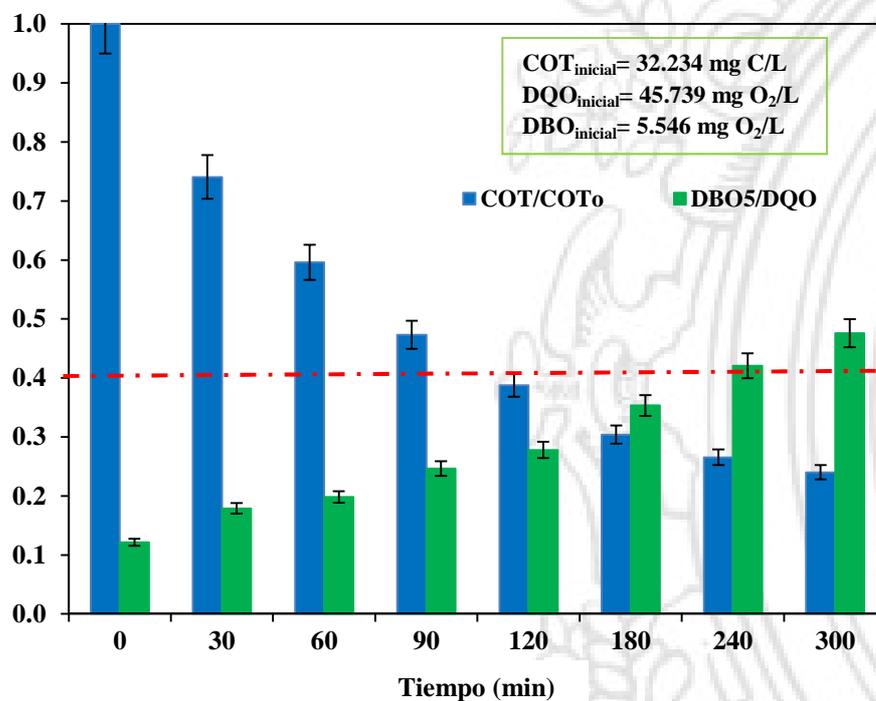
Las Figuras 42 y 43 muestran el resultado del análisis de la variación del carbono orgánico total (COT) y la relación entre la demanda biológica de oxígeno y la demanda química de oxígeno (DBO_5/DQO) durante los experimentos de degradación de MPB y EPB empleando el proceso foto-Fenton. A partir de los resultados, puede apreciarse que bajo las condiciones óptimas establecidas para cada compuesto luego de 300 minutos de tratamiento, más del 60% del COT de cada sistema fue reducido, lo cual indica que un porcentaje considerable de la materia orgánica presente es transformada en CO_2 y H_2O como producto de los procesos de oxidación generados.

Por otro lado, ha sido reportado que una muestra es considerada como potencialmente degradable empleando mecanismos biológicos si el valor de la relación DBO_5/DQO es mayor que 0.4 [111], por lo que según la información contenida en las Figuras 42 y 43 el tratamiento foto-Fenton aumenta de manera significativa la biodegradabilidad de las muestras analizadas. Como la DQO oxida toda la materia orgánica y algunos compuestos inorgánicos, mientras que la DBO sólo la biodegradable, la relación entre ambos parámetros será menor que la unidad. Para el tratamiento de etilparabeno, luego de 90 minutos de foto-degradación la relación DBO_5/DQO determinada fue 0.410, situación similar para el caso del metilparabeno después de 240 minutos de reacción ($\text{DBO}_5/\text{DQO} = 0.4206$).

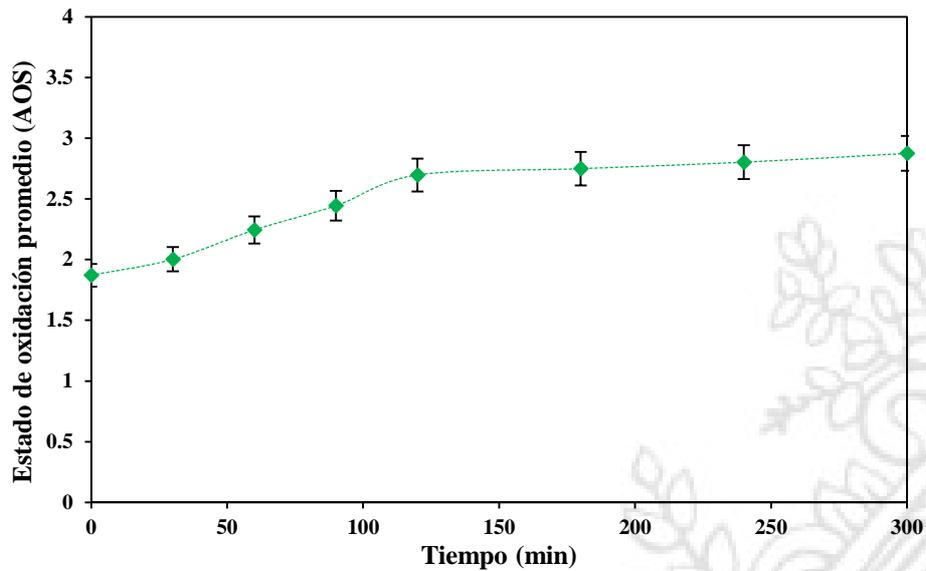
Por otro lado, el estado de oxidación promedio (Average oxidation state, AOS) es un indicador del grado de oxidación de soluciones complejas. Este parámetro es resultado de la comparación experimental de la evolución de los valores del COT y de la DQO (ecuación 27) [126].

$$\text{AOS} = 4 * \left(\frac{\text{COT} - \text{DQO}}{\text{COT}} \right) \quad (27)$$

El COT y la DQO se expresan en moles de C L⁻¹ y moles de O₂ L⁻¹, respectivamente. El AOS toma valores entre +4, para CO₂, y -4, para CH₄. De esta forma las figuras 42 b y 43 b presentan la evolución de dicho parámetro para los tratamientos de remoción de metil y etilparabeno empleando foto-Fenton bajo las condiciones de mayor eficiencia seleccionadas. A partir de los gráficos puede observarse, en ambos casos, una tendencia inicial ascendente que indicaría un cambio en la naturaleza química de los intermediarios generados en la reacción [127]. Posteriormente, este incremento es mucho menor llegando a un valor de AOS casi estable luego de 240 min de tratamiento, lo cual implicaría que se ha alcanzado la etapa de mineralización, es decir, a partir de ese tiempo de reacción es probable que la variación en el contenido de la materia orgánica (COT) presente en el sistema sea cada vez más pequeña [127].

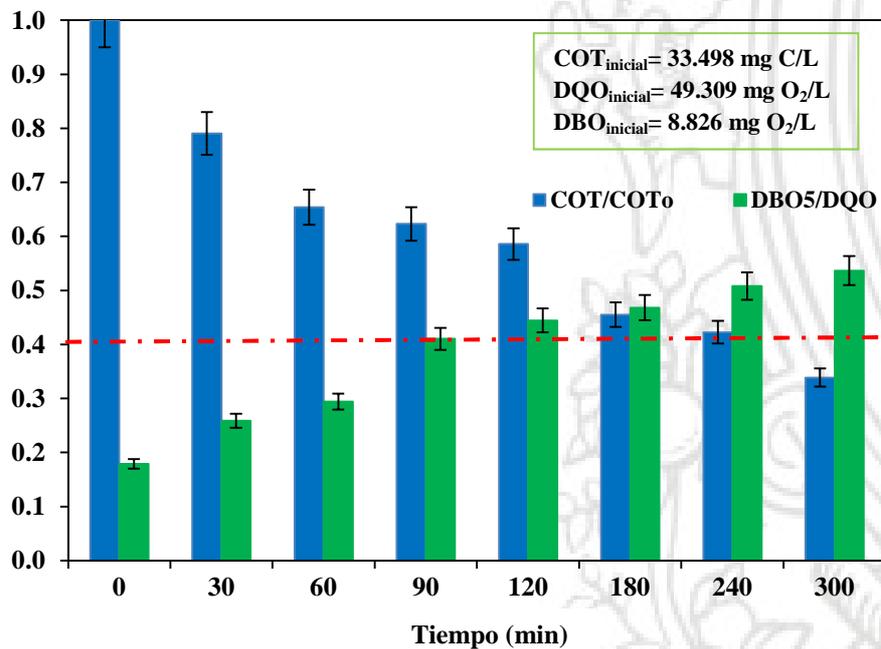


a.

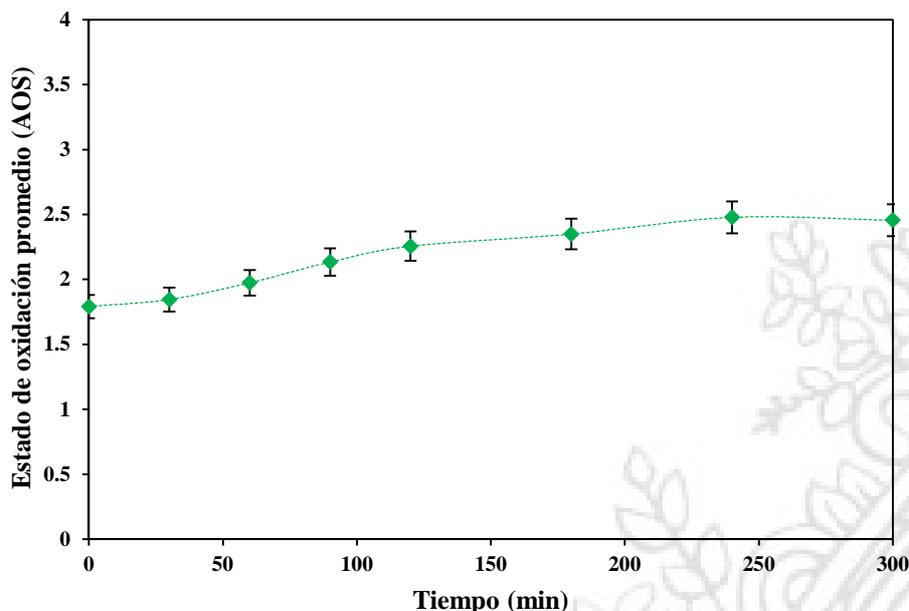


b.

Figura 42 a. Variación del COT y la razón DBO₅/DQO durante el proceso de remoción de MPB empleando foto-Fenton y b. Estado de oxidación promedio durante la reacción (concentración inicial del contaminante: 50.0 mg L⁻¹, Fe²⁺: 21 mg L⁻¹, H₂O₂: 155.4 mg L⁻¹, pH: 3.0, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m⁻²).



a.



b.

Figura 43 a. Variación del COT y la razón DBO₅/DQO durante el proceso de remoción de EPB empleando foto-Fenton y b. Estado de oxidación promedio durante la reacción (concentración inicial del contaminante: 50.0 mg L⁻¹, Fe²⁺: 17.8 mg L⁻¹, H₂O₂: 136 mg L⁻¹, pH: 3.0, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m⁻²).

4.1.8. Evaluación de la degradación de una mezcla de MPB y EPB empleando foto-Fenton a escala de laboratorio

La remoción de una mezcla de parabenos bajo la técnica Fe²⁺/H₂O₂/luz fue evaluada tomando como referencia los valores óptimos establecidos para la remoción individual de cada compuesto (Tabla 17). De esta forma, fueron calculados los valores promedios de cada factor y bajo esta condición fue evaluada la remoción de MPB y EPB en una mezcla con igual concentración de cada sustrato (1.0 mg L⁻¹), tal como lo indica la Tabla 18. La Figura 44 ilustra los resultados obtenidos en el tratamiento de la mezcla y la comparación con aquellos producto de la remoción de cada contaminante de forma individual.

Tabla 18 Condiciones experimentales para la remoción de una mezcla de PB empleando foto-Fenton

Factor	Valor empleado
Concentración de Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	19.4
Concentración H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	145.7
Concentración PB (mg L ⁻¹)	1.0

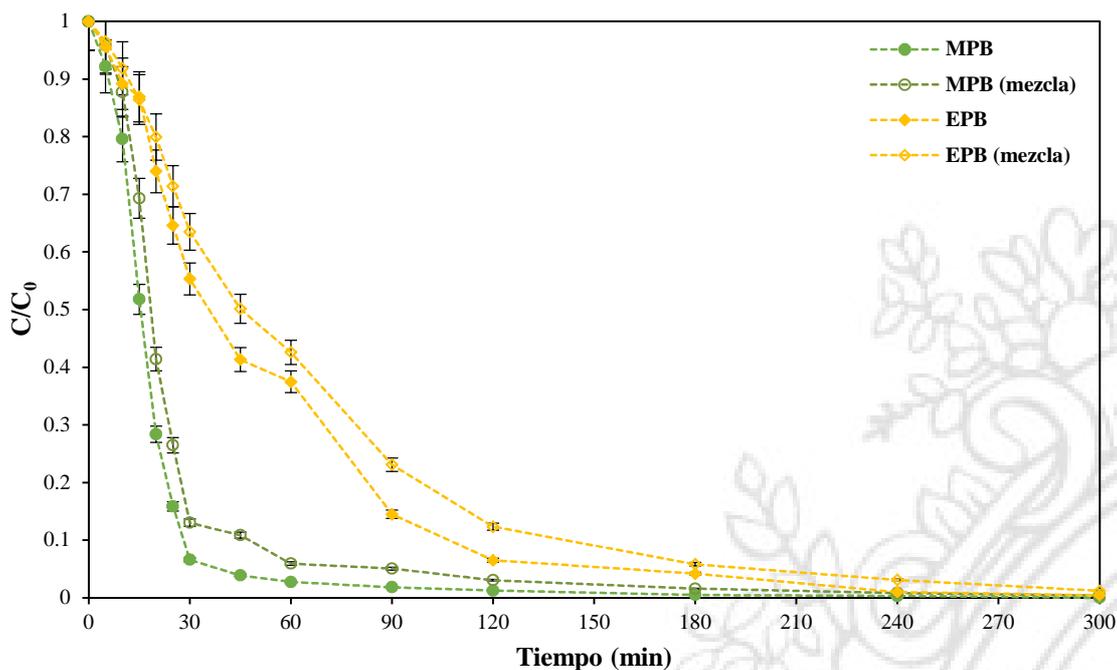


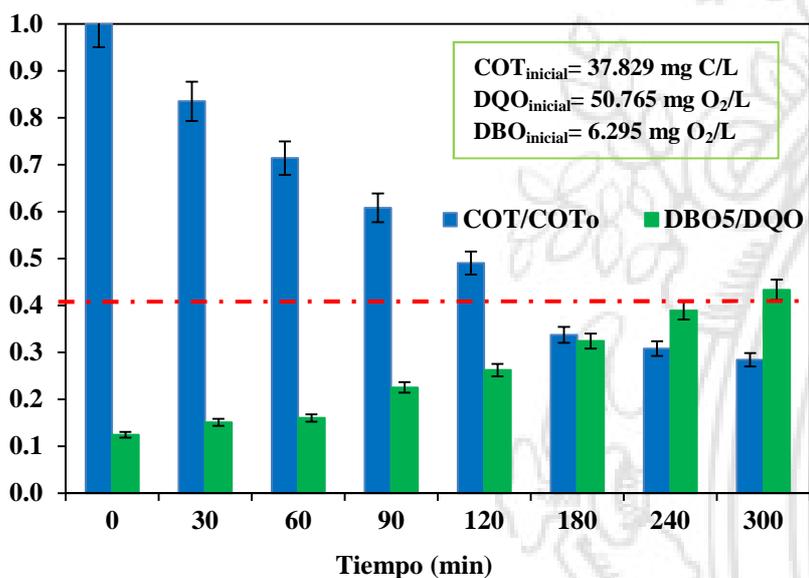
Figura 44 Degradación de una mezcla de PB empleando el proceso foto-Fenton (concentración inicial de cada contaminante: 1.0 mg L^{-1} , Fe^{2+} : 19.4 mg L^{-1} , H_2O_2 : 145.7 mg L^{-1} , pH: 3.0, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

La Figura 44 permite apreciar que independientemente del tipo de sistema (proceso individual o mezcla), los dos parabenos fueron removidos en su totalidad en 300 minutos. Sin embargo, se hace evidente que la degradación es mucho más rápida cuando se trata a cada compuesto por separado y que en términos de velocidad inicial de degradación (calculada en los primeros 5 minutos de reacción) este parámetro se ve disminuido en un 46.8 % para el caso del MPB y un 20.5 % en el del EPB cuando se trabaja con la mezcla, tal como lo muestran los datos consignados en la Tabla 19. En general, los radicales hidroxilo son especies oxidantes capaces de atacar cualquier tipo de compuesto orgánico conduciendo en muchos casos a su mineralización completa; inespecificidad que favorece su aplicación en el tratamiento de una gran diversidad de efluentes [128]. En este sentido, la reducción en la eliminación de cada PB en la mezcla está asociada a la competencia entre las moléculas de cada sustrato por reaccionar con los radicales OH^\bullet , lo cual va a limitar la eficiencia del proceso.

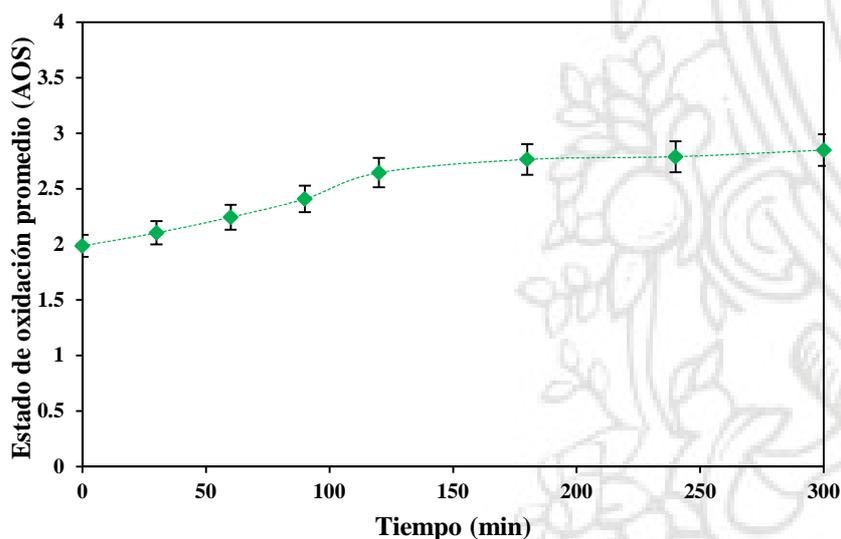
Tabla 19 Velocidades iniciales de degradación para una mezcla de PB empleando foto-Fenton.

Compuesto/Condición	Velocidad inicial de degradación ($\text{mg L}^{-1}\text{min}^{-1}$)
Metilparabeno/Proceso individual	0.0156
Metilparabeno/Mezcla	0.0083
Etilparabeno/Proceso individual	0.0088
Etilparabeno/Mezcla	0.0070

En términos de biodegradabilidad y mineralización, la Figura 45a corresponde a la variación de la razón DBO_5/DQO y del carbono orgánico total de la mezcla. Los resultados permiten apreciar que luego de 300 minutos de reacción, cerca del 72 % de la materia orgánica contenida es convertida en CO_2 y agua (mineralización) y que la solución resultante puede ser degradada empleando procesos biológicos gracias a una disminución paulatina de la DQO y un aumento en la fracción biodegradable. Adicionalmente, la Figura 45b permite apreciar la variación del estado de oxidación promedio durante el proceso, a partir de la cual se puede inferir que aproximadamente a partir de 180 min de tratamiento este parámetro se estabiliza indicando que la etapa de mineralización ha tomado lugar.



a.



b.

Figura 45 a. Variación del COT y la razón DBO_5/DQO durante el proceso de remoción de una mezcla de PB empleando foto-Fenton y b. Estado de oxidación promedio durante la reacción (concentración inicial de cada contaminante: 50.0 mg L^{-1} , Fe^{2+} : 19.4 mg L^{-1} , H_2O_2 : 145.7 mg L^{-1} , pH: 3.0, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

4.2. REMOCIÓN DE COMPUESTOS TIPO BENZOFENONA

Teniendo en cuenta los niveles experimentales expuestos en la Tabla 14, fue llevada a cabo la remoción de los compuestos benzofenona-1, benzofenona-2 y benzofenona-3. En este sentido, el efecto de la concentración inicial de Fe^{2+} y H_2O_2 fue evaluado y se seleccionaron aquellas condiciones que dentro del rango de trabajo permitían una mayor remoción de cada sustrato. En los experimentos de optimización la concentración inicial de cada BP fue de 1.0 mg L^{-1} , el pH de la solución fue de 3 y la variable de respuesta fue la remoción del contaminante luego de 30 minutos de reacción. De igual forma, que en la degradación de alquil-parabenos, fue evaluado el uso del proceso foto-Fenton tanto para la remoción individual de los analitos como de una mezcla de los mismos, incluyendo los respectivos análisis de biodegradabilidad y mineralización.

4.2.1. Efecto de la concentración inicial de Fe^{2+} en la degradación de BP

El efecto de la concentración inicial de iones ferrosos en la remoción de los compuestos BP1, BP2 y BP3 fue evaluado variando este parámetro en el rango $56\text{-}168 \text{ mg L}^{-1}$. De esta manera, las Figuras 46, 47 y 48 corresponden a los gráficos de efectos principales para la degradación de cada compuesto considerando netamente la influencia de la dosis inicial de Fe^{2+} sobre el proceso, bajo una concentración de peróxido de hidrógeno constante (2500 mg L^{-1}). Por lo tanto, la Figura 46, permite apreciar que un aumento en la concentración de Fe^{2+} en el rango comprendido entre 56 y aproximadamente 160 mg L^{-1} propicia un aumento en el grado de eliminación de la benzofenona-1, alcanzándose un porcentaje máximo de remoción cercano al 90 %. Sin embargo, dosis superiores del reactivo generan una reducción en la eficiencia del proceso, lo cual estaría relacionado con el efecto scavenger generado por el exceso de iones ferrosos, disminuyendo de este modo, la cantidad de radicales libres $\text{OH}\cdot$ disponibles para oxidar al contaminante. Un comportamiento similar se evidenció en la remoción de la BP2 (Figura 47), donde un aumento en la concentración de Fe^{2+} entre 56 y 150 mg L^{-1} favoreció al incremento en los porcentajes de eliminación del sustrato, situación que no se presenta si se lleva a cabo el tratamiento bajo cantidades de hierro mayores.

Por su parte, la Figura 48 indica que en el caso de la eliminación de benzofenona-3, un aumento en la concentración inicial de Fe^{2+} dentro del rango experimental evaluado, conduce a un aumento en la remoción del contaminante, pasando de 78 % de eliminación a una dosis inicial de 56 mg L^{-1} , a un porcentaje de 92 % a una concentración de 168 mg L^{-1} . Ello indica que, contrario a los otros dos compuestos tipo BP, en el caso de la BP3 una mayor cantidad de iones ferrosos propicia, luego de reaccionar con el H_2O_2 , una mayor generación de radicales $\text{OH}\cdot$, y una eventual degradación del sustrato. Además, la BP3, a diferencia de la BP1 y BP2, posee un grupo metoxi, que puede ser más susceptible al ataque de radicales libres hidroxilo, y más cuando se incrementaron estas especies a causa de una mayor cantidad de iones ferrosos.

Gráfico de Efectos principales para la remoción de BP1

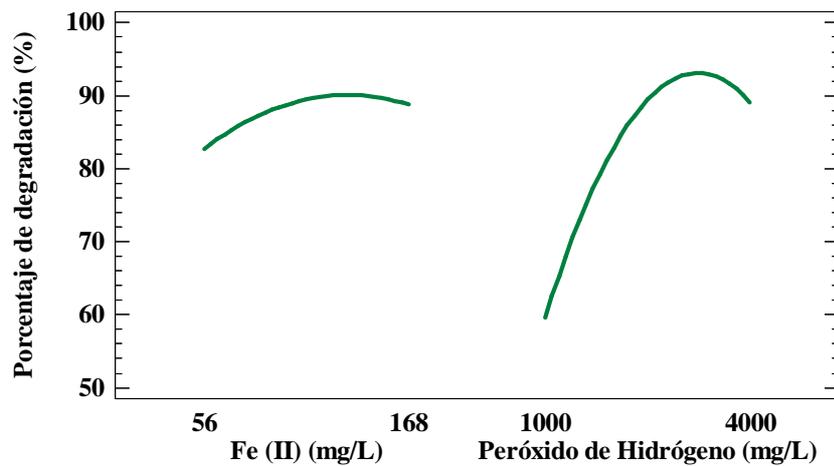


Figura 46 Gráfico de efectos principales para la remoción de BP1 empleando foto-Fenton (concentración inicial del sustrato: 1.0 mg L^{-1} , temperatura: $35 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2} , tiempo de reacción: 30 min).

Gráfico de Efectos principales para la remoción de BP2

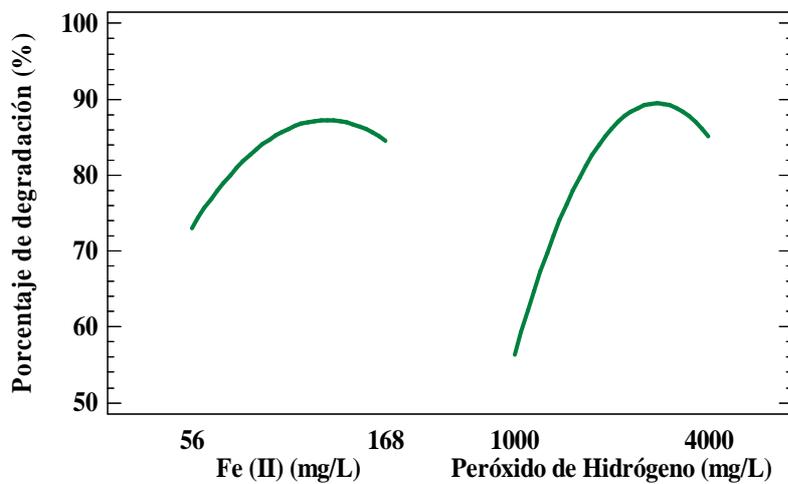


Figura 47 Gráfico de efectos principales para la remoción de BP2 empleando foto-Fenton (concentración inicial del sustrato: 1.0 mg L^{-1} , temperatura: $35 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2} , tiempo de reacción: 30 min).

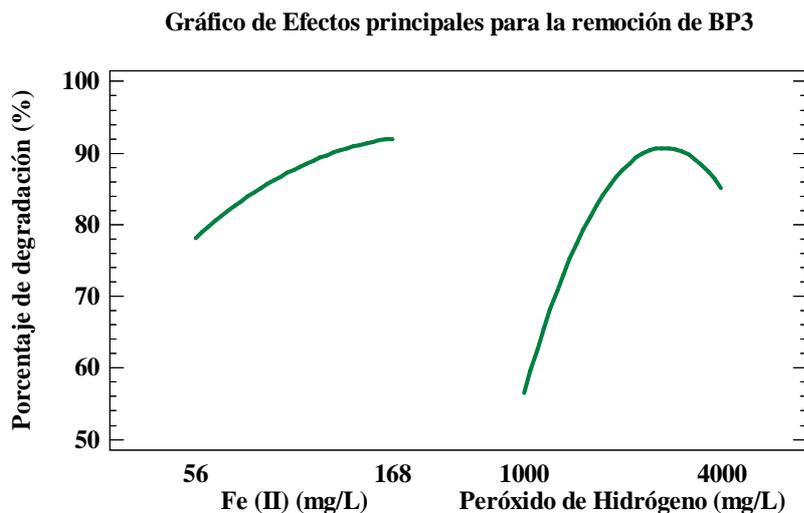


Figura 48 Gráfico de efectos principales para la remoción de BP3 empleando foto-Fenton (concentración inicial del sustrato: 1.0 mg L⁻¹, temperatura: 35 +/- 2 °C, irradiancia: 350 W m⁻², tiempo de reacción: 30 min).

4.2.2. Efecto de la concentración inicial de H₂O₂ en la degradación de BP

El efecto de la concentración inicial del peróxido de hidrógeno en la remoción de los contaminantes emergentes tipo benzofenona, fue evaluado variando su valor en el intervalo 1000 a 4000 mg L⁻¹. De esta forma, los gráficos de efectos principales (Figuras 46-48) permiten apreciar que para las tres benzofenonas un incremento inicial en la concentración de H₂O₂ de 1000 a aproximadamente 3500 mg L⁻¹ favorece al aumento del porcentaje de degradación de las mismas, mientras que valores más altos por el contrario presentan un efecto inhibitorio.

La Tabla 20 presenta los porcentajes de degradación de las BP a tres niveles de concentración de H₂O₂, notándose que aumentar la dosis de peróxido de 3500 a 4000 mg L⁻¹ reduce la degradación de BP1, BP2 y BP3 en 3, 4 y 6 % respectivamente. Estos resultados se asocian principalmente al mencionado efecto scavenger debido a un exceso de H₂O₂, el cual puede reaccionar con los radicales libres OH•, generando HO₂, cuya reacción con los radicales hidroxilo conduce a la formación de O₂ y H₂O (ecuaciones 7 y 9), lo cual eventualmente disminuye el grado de eliminación de la materia orgánica [71,74,120].

Tabla 20 Porcentajes de degradación de BP a diferentes condiciones de H₂O₂ empleando foto-Fenton.

Compuesto	Porcentaje (%) de degradación luego de 30 minutos de reacción		
	Concentración H ₂ O ₂ : 1000 mg L ⁻¹	Concentración H ₂ O ₂ : 3500 mg L ⁻¹	Concentración H ₂ O ₂ : 4000 mg L ⁻¹
BP1	59 %	92 %	89 %
BP2	56 %	89 %	85 %
BP3	56 %	91 %	85 %

4.2.3. Optimización de las condiciones de degradación de BP empleando foto-Fenton

La Tabla 21 presenta la matriz experimental obtenida bajo el diseño central compuesto de cara centrada desarrollado para llevar a cabo la evaluación del porcentaje de degradación de cada benzofenona luego de 30 minutos de tratamiento. Asimismo, las Figuras 49, 50 y 51 corresponden a los diagramas de superficie de respuesta y de superficie de contorno obtenidos para cada compuesto luego de efectuar los diferentes ensayos experimentales.

Tabla 21 Diseño experimental para la degradación de BP empleando foto-Fenton (concentración inicial de contaminante: 1.0 mg L⁻¹, temperatura: 35 +/- 2 °C, irradiancia: 350 W m⁻², tiempo de reacción: 30 minutos).

Tratamiento	Concentración de Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	Concentración de H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Porcentaje de degradación BP1 (%)	Porcentaje de degradación BP2 (%)	Porcentaje de degradación BP3 (%)
1	56	4000	75.5	60.4	67.34
2	168	4000	93.9	92.0	95.0
3	112	2500	89.4	84.7	87.6
4	56	1000	59.6	47.5	55.3
5	112	4000	90.4	88.2	87.8
6	168	1000	53.9	49.5	54.5
7	112	1000	57.8	57.4	54.5
8	56	2500	82.8	80.4	78.1
9	168	2500	88.1	81.4	92.7
10	112	2500	89.0	84.4	87.4
11	112	2500	90.6	85.2	87.6

Las Figuras 52, 53 y 54 corresponden a los diagramas de Pareto para cada proceso de degradación, elaborados con el propósito de seleccionar aquellas condiciones que favorecen la consecución de una mayor remoción de cada compuesto, considerando aquellas variables e interacciones entre ellas afectan significativamente la eliminación de cada analito.

De acuerdo con la Figura 51, las variables e interacciones que pueden ser consideradas como significativamente importantes para la degradación de benzofenona-1 empleando foto-Fenton son la concentración de H_2O_2 (B), su valor cuadrático (BB), la interacción $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{2+}$ (AB), la concentración de Fe^{2+} (A) y su respectivo valor cuadrático (AA). Teniendo un efecto neto positivo, la concentración de cada reactivo y su respectiva interacción (AB), mientras sus valores cuadráticos presentan un efecto negativo sobre el proceso.

Por su parte los diagramas de Pareto correspondiente a la remoción de BP2 y BP3 (Figuras 53 y 54), indican que los factores e interacciones que presentan efectos significativos sobre la eliminación de cada sustrato empleando el proceso foto-Fenton son la dosis inicial de H_2O_2 (B), su valor cuadrático (BB), la interacción $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{2+}$ (AB) y la concentración inicial de Fe^{2+} (A), siendo la interacción BB la única con efecto negativo.

Los anterior también permite apreciar como la magnitud de un efecto (individual o interacción) está asociada con la naturaleza del sustrato. De esta forma, si bien se tienen tres compuestos de una misma familia orgánica, existen diferencias en su naturaleza que pueden condicionar su comportamiento ante el ambiente químico generado en el proceso foto-Fenton. A nivel de su estructura molecular, la BP1 posee dos grupos hidroxilo en uno de los anillos bencénicos que la conforman, la BP2 por su parte contiene 4 de estos grupos (dos en cada anillo) y la BP3 posee un grupo metoxi ($-\text{OCH}_3$), estas diferencias podrían influir en la susceptibilidad de un analito a ser atacado por las especies presentes en la solución, por ejemplo, una de las etapas en el mecanismo de reacción de procesos que involucran la generación de radicales hidroxilo es la hidroxilación, en este caso, un grupo $\text{OH}\cdot$ se uniría a la estructura de la benzofenona en alguna de las posiciones meta, orto o para de los anillos que conforman la estructura [75], pero para el caso de la BP2, esta posee un mayor número de sustituyentes, mientras que la BP3 tiene sólo una ramificación lo cual podría aumentar la probabilidad de una hidroxilación en el resto de posiciones, lo cual junto con las condiciones del medio influiría en el tipo de efectos e interacciones que se lleven a cabo al interior de la solución.

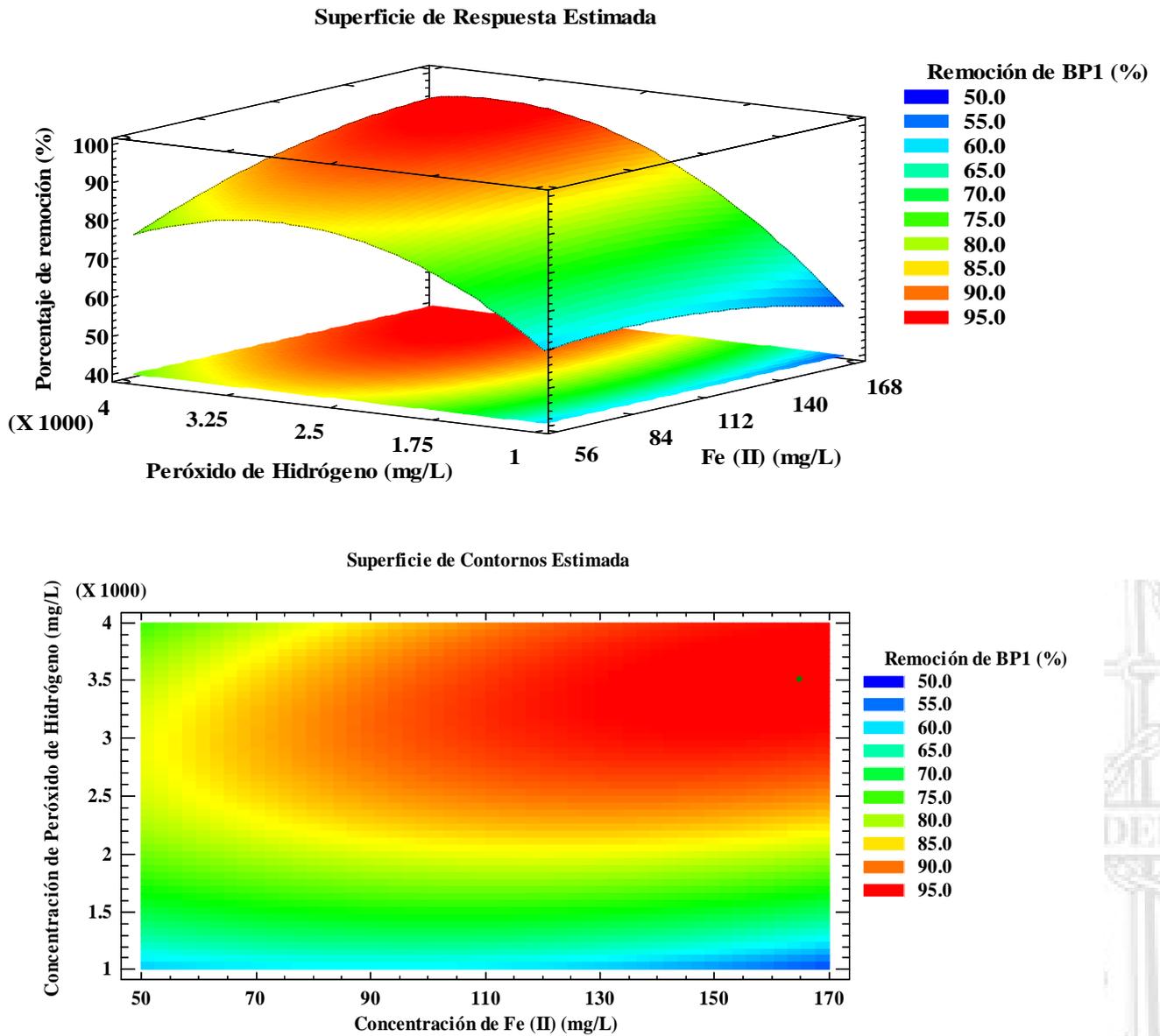


Figura 49 Superficie de respuesta y superficie de contorno estimadas para la degradación de BP1 empleando foto-Fenton (concentración inicial de contaminante: 1.0 mg L^{-1} , temperatura: $35 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2} , tiempo de reacción: 30 minutos).

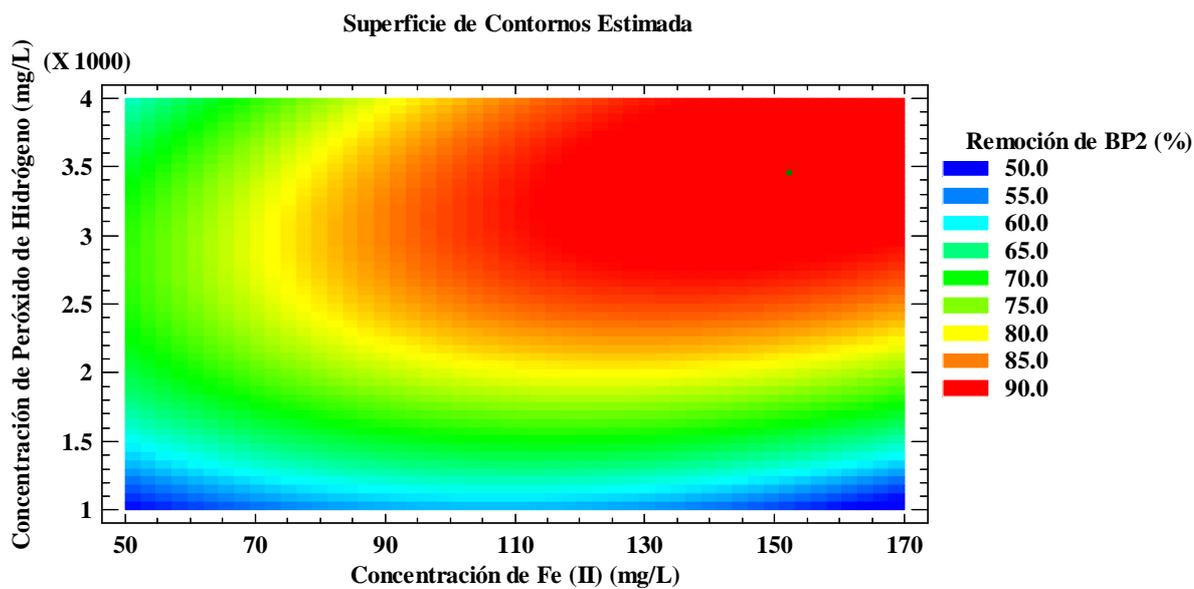
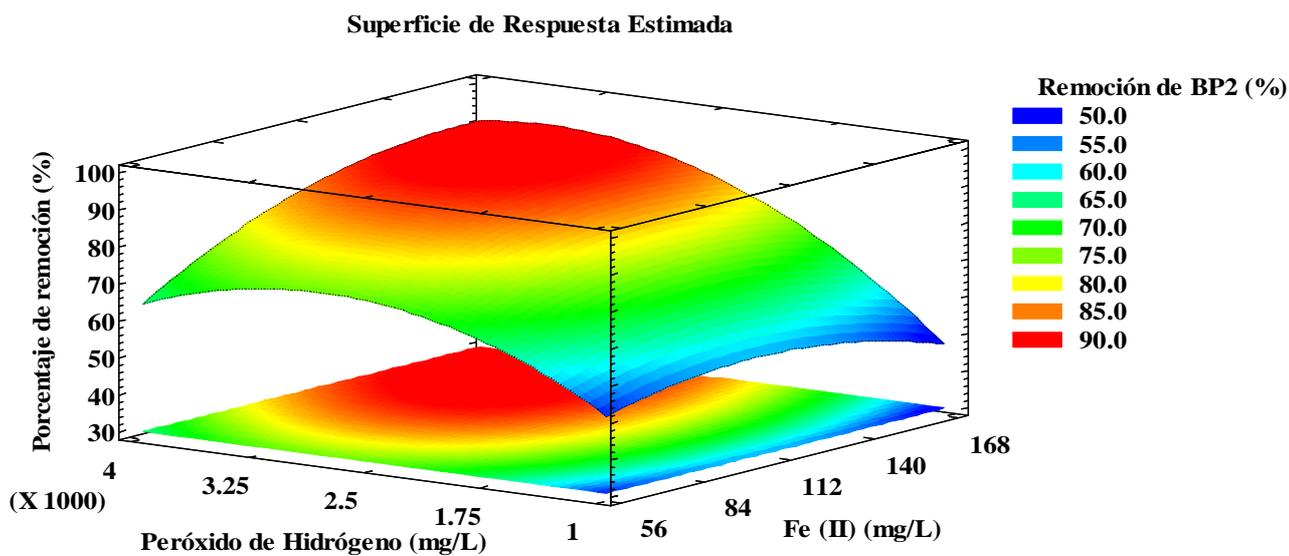


Figura 50 Superficie de respuesta y superficie de contorno estimadas para la degradación de BP2 empleando foto-Fenton (concentración inicial de contaminante: 1.0 mg L^{-1} , temperatura: $35 \pm 2^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2} , tiempo de reacción: 30 minutos).

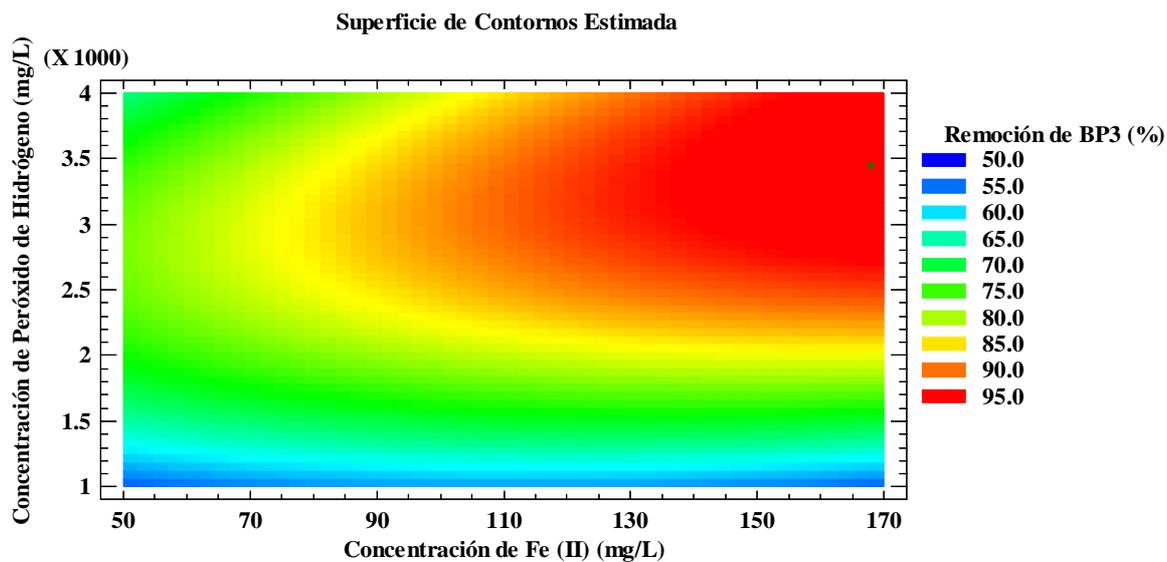
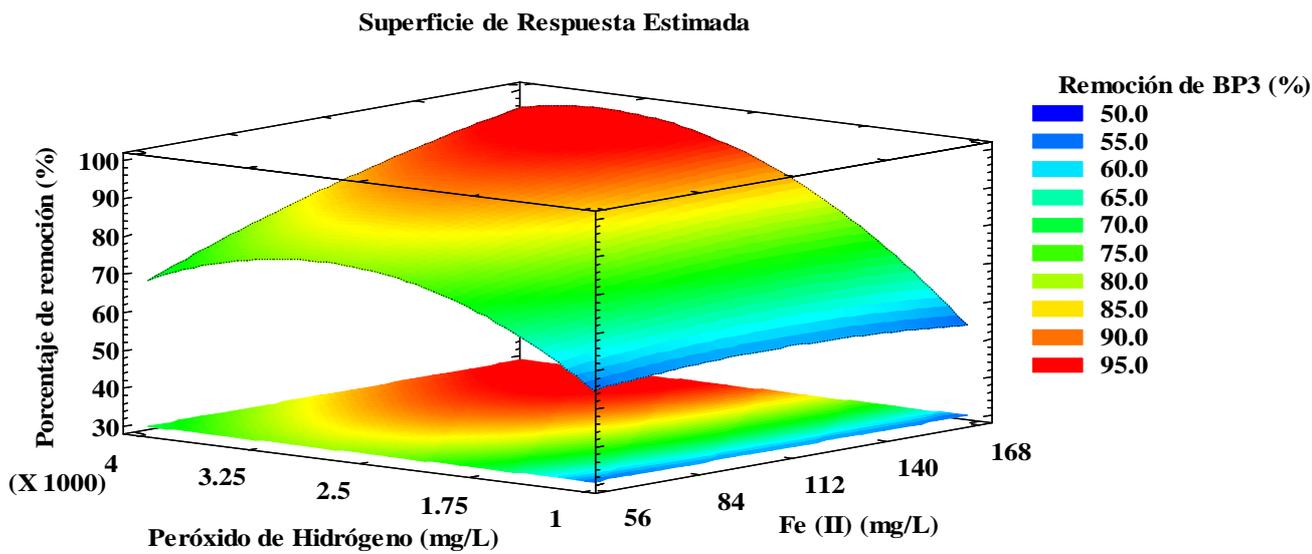


Figura 51 Superficie de respuesta y superficie de contorno estimadas para la degradación de BP3 empleando foto-Fenton (concentración inicial de contaminante: 1.0 mg L^{-1} , temperatura: $35 \pm 2^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2} , tiempo de reacción: 30 minutos).

Diagrama de Pareto para la remoción de BP1

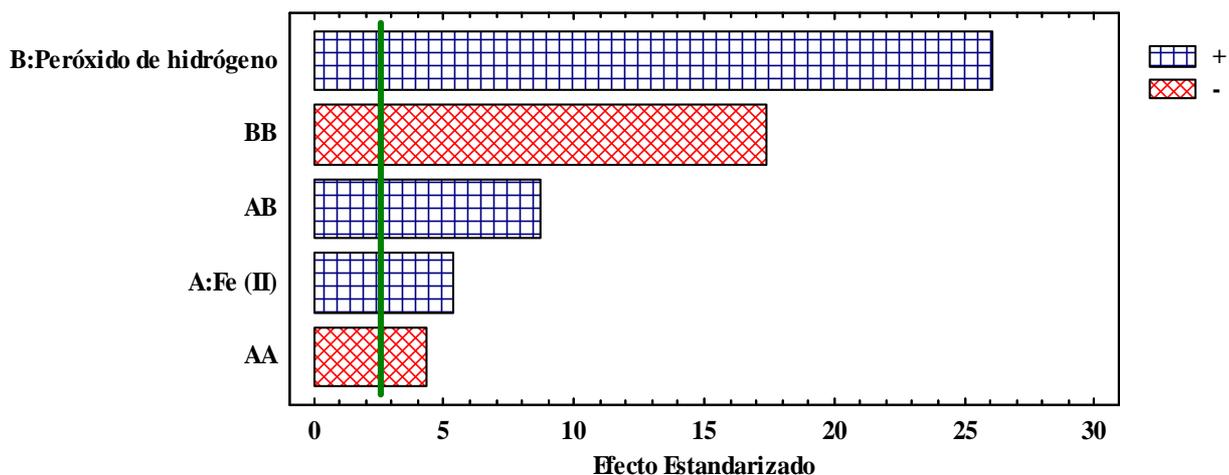


Figura 52 Diagrama de Pareto para la degradación de BP1 empleando foto-Fenton (concentración inicial de contaminante: 1.0 mg L⁻¹, temperatura: 35 +/- 2°C, irradiancia: 350 W m⁻², tiempo de reacción: 30 minutos).

Diagrama de Pareto para la remoción de BP2

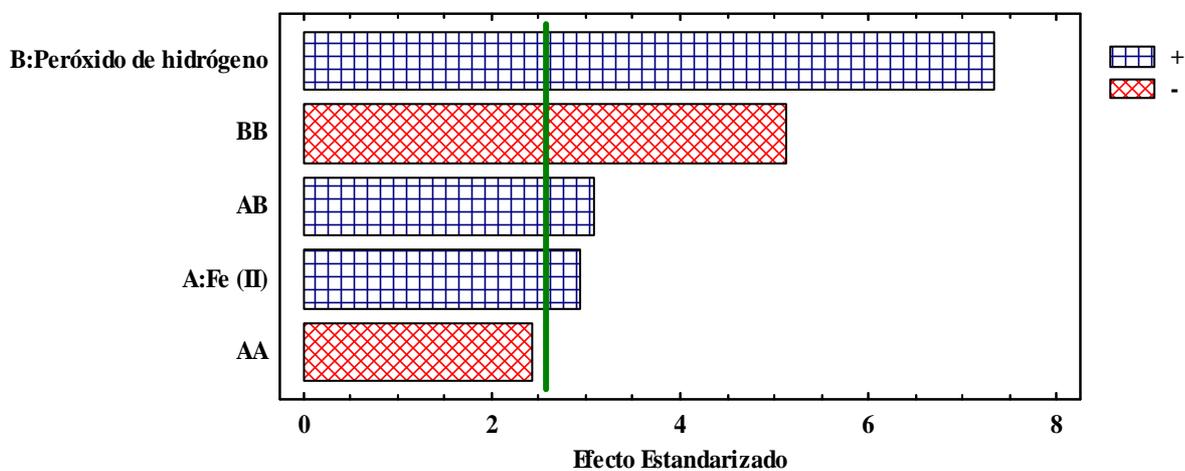


Figura 53 Diagrama de Pareto para la degradación de BP2 empleando foto-Fenton (concentración inicial de contaminante: 1.0 mg L⁻¹, temperatura: 35 +/- 2°C, irradiancia: 350 W m⁻², tiempo de reacción: 30 minutos).

Diagrama de Pareto para la remoción de BP3

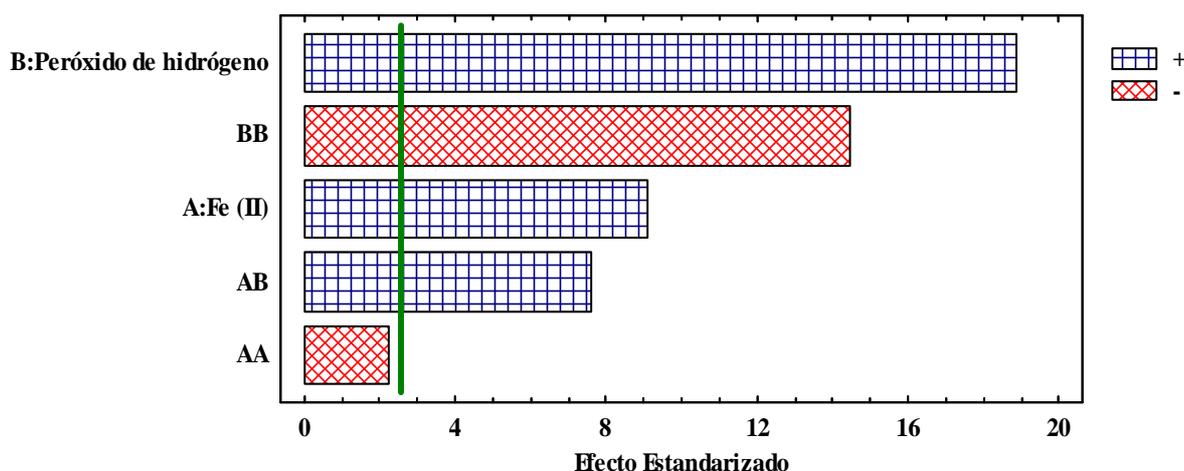


Figura 54 Diagrama de Pareto para la degradación de BP3 empleando foto-Fenton (concentración inicial de contaminante: 1.0 mg L⁻¹, temperatura: 35 +/- 2°C, irradiancia: 350 W m⁻², tiempo de reacción: 30 minutos).

El análisis de las superficies de respuesta obtenidas y los datos experimentales permitió la obtención de un modelo polinómico que relaciona al factor de respuesta con aquellos parámetros e interacciones significativas. En este sentido, luego de un análisis de regresión múltiple fueron hallados las siguientes expresiones polinómicas (Ecuaciones 28-30).

Degradación de BP1 (%) =

$$21.91 + 0.14[\text{Fe}^{2+}] + 0.04[\text{H}_2\text{O}_2] - 1.20 \cdot 10^{-3}[\text{Fe}^{2+}]^2 + 7.19 \cdot 10^{-5}[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2] - 6.73 \cdot 10^{-6}[\text{H}_2\text{O}_2]^2 \quad (28)$$

$$\text{Degradación de BP2 (\%)} = 3.32 + 0.41[\text{Fe}^{2+}] + 0.03[\text{H}_2\text{O}_2] + 8.83 \cdot 10^{-5}[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2] - 6.86 \cdot 10^{-6}[\text{H}_2\text{O}_2]^2 \quad (29)$$

$$\text{Degradación de BP3 (\%)} = 16.23 + 0.10[\text{Fe}^{2+}] + 0.04[\text{H}_2\text{O}_2] + 8.43 \cdot 10^{-5}[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2] - 7.51 \cdot 10^{-6}[\text{H}_2\text{O}_2]^2 \quad (30)$$

Donde, [Fe²⁺] y [H₂O₂] corresponden a las concentraciones iniciales de iones ferrosos y de peróxido de hidrógeno (mg L⁻¹) respectivamente.

De acuerdo a las ecuaciones, el coeficiente negativo del valor cuadrático de la concentración de peróxido de hidrógeno confirma que la concentración óptima de este factor es un valor intermedio dentro del rango evaluado, lo cual indica que valores muy altos o muy bajos de dosis inicial de H₂O₂ tienen efectos inhibitorios en el grado de remoción de los sustratos. De esta misma forma, tanto el diagrama de Pareto como la ecuación 28, indican que en el proceso de remoción de BP1, la concentración óptima de iones ferrosos es un valor intermedio. Situación similar sucede con las Figuras 53 y 54 donde se aprecia que tanto para la degradación de BP2 y BP3 la interacción AA,

correspondiente a $[\text{Fe}^{2+}]^2$ tiene un efecto estandarizado neto negativo que se asocia al efecto inhibitorio debido a altas dosis de iones ferrosos en la solución y su efecto scavenger o de atrapamiento sobre los radicales hidroxilo.

Finalmente, en el caso de la interacción $\text{Fe}^{2+}\text{-H}_2\text{O}_2$, su coeficiente positivo en los tres modelos representa un efecto aditivo o sinérgico entre las variables, lo cual indica que un incremento en la concentración de los factores facilita una mejora en la degradación de los sustratos.

Las Figuras 55, 56 y 57 permiten apreciar la relación entre los resultados experimentales y aquellos calculados por cada modelo. Los coeficientes de correlación R^2 fueron 99.57 %, 95.79 % y 99.35 % para la remoción de BP1, BP2 y BP3 respectivamente, lo cual permite inferir que las ecuaciones propuestas se ajustan adecuadamente a los valores observados sobre la degradación de los sustratos empleando foto-Fenton bajo las condiciones experimentales propuestas.

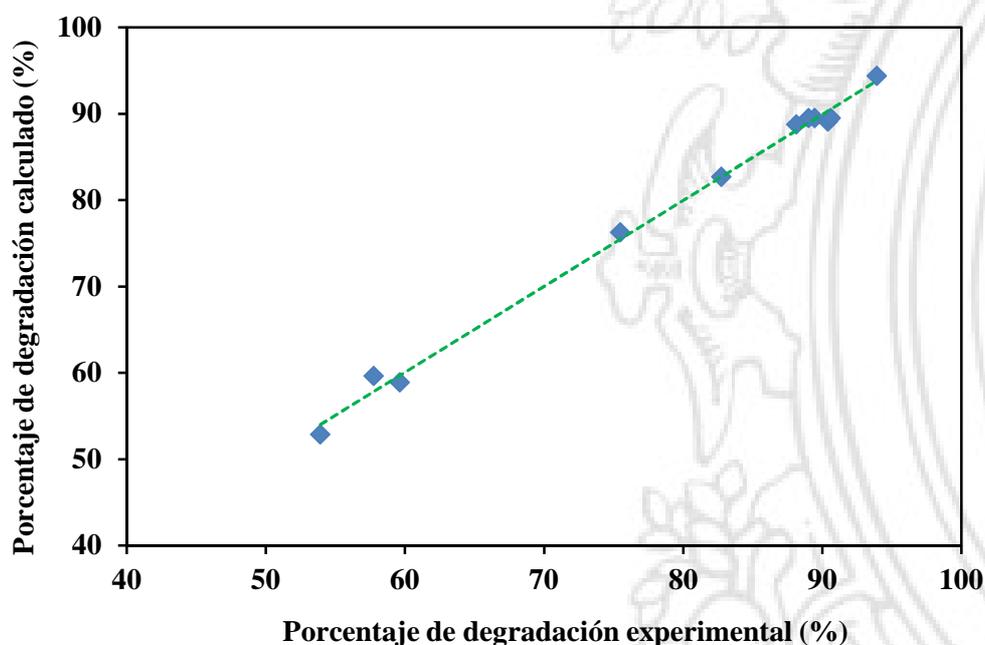


Figura 55 Relación entre los resultados experimentales y aquellos calculados con el modelo polinómico para la remoción de BP1 empleando foto-Fenton.

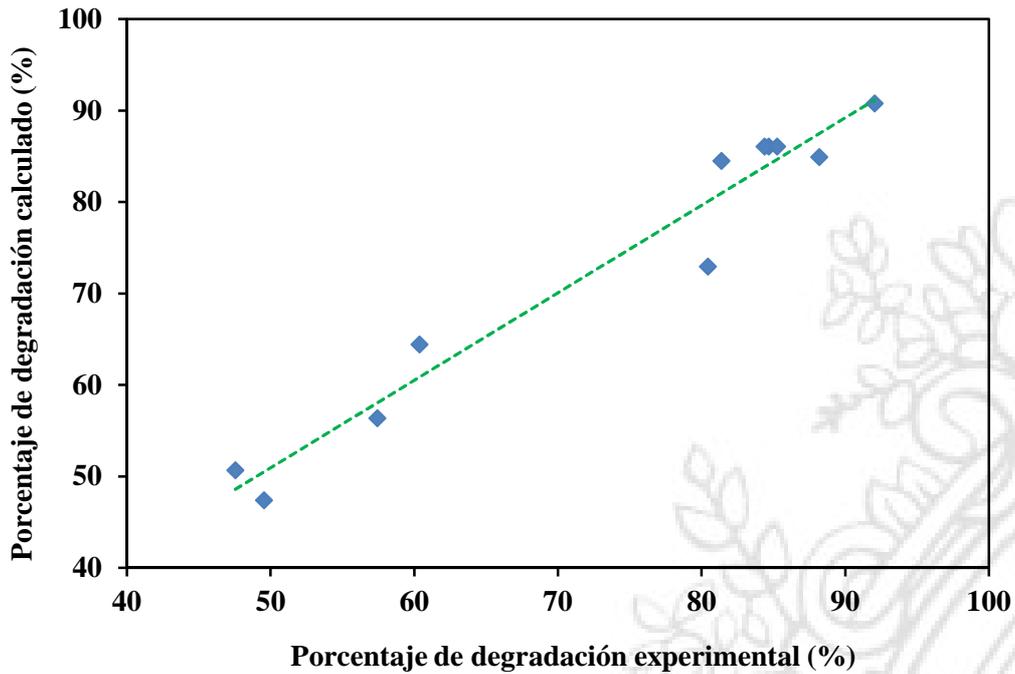


Figura 56 Relación entre los resultados experimentales y aquellos calculados con el modelo polinómico para la remoción de BP2 empleando foto-Fenton.

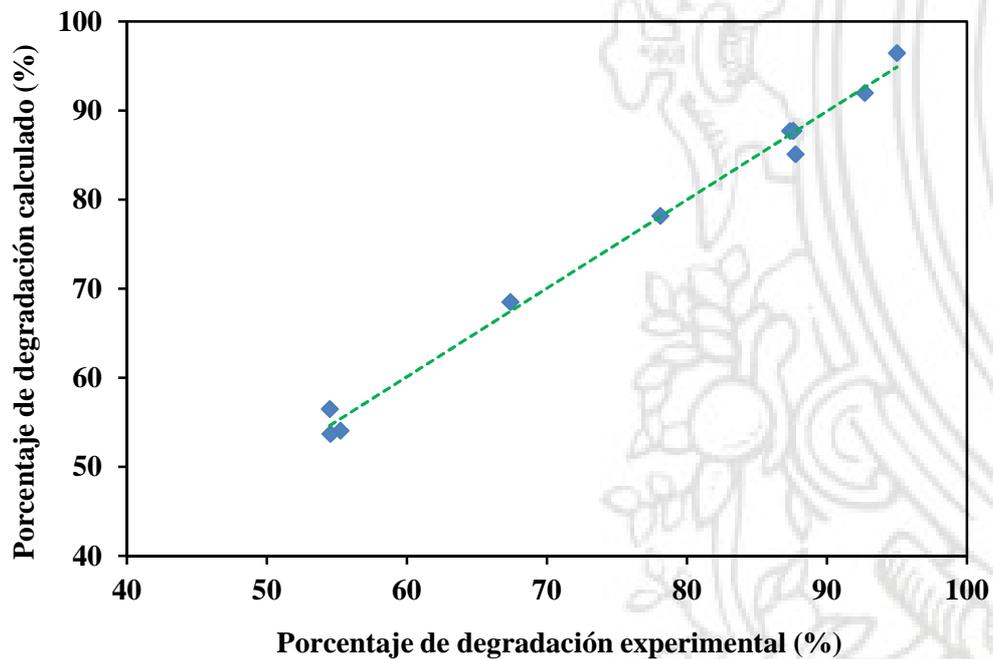


Figura 57 Relación entre los resultados experimentales y aquellos calculados con el modelo polinómico para la remoción de BP3 empleando foto-Fenton.

Teniendo en cuenta lo anterior, la Tabla 22 presenta aquellas condiciones, que bajo el rango experimental evaluado permiten obtener una mayor eliminación de cada compuesto.

Tabla 22 Nivel óptimo de cada factor para la remoción de BP empleando foto-Fenton.

Compuesto	Factor	Valor óptimo
Benzofenona-1	Concentración de Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	164.8
	Concentración H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	3513.0
Benzofenona-2	Concentración de Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	152.2
	Concentración H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	3456.8
Benzofenona-3	Concentración de Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	168.0
	Concentración H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	3449.3

4.2.4. Degradación de BP empleando las condiciones óptimas

Teniendo en cuenta las condiciones bajo las cuales se pueden obtener mayores porcentajes de remoción de cada compuesto (Tabla 22), fueron realizados diferentes experimentos en aras de evaluar el proceso de degradación de cada sustrato. Es así como la Figura 58 presenta los resultados obtenidos para la remoción de benzofenona-1 bajo diferentes sistemas de tratamiento. El proceso foto-Fenton permitió la eliminación casi total del analito en 60 minutos, mientras que bajo el tratamiento Fenton convencional fue alcanzado cerca de un 70 % de remoción luego de 300 minutos. Por su parte, el sistema Fe²⁺/luz condujo a un ~21 % de degradación, lo cual es debido a la eventual formación de radicales libres OH• luego de la reacción bajo radiación lumínica de Fe²⁺, con O₂ para generar el radical O₂⁻, que promueve la formación de H₂O₂ (ecuaciones 23 y 24), el cual reaccionaría con Fe²⁺ según la ecuación de Fenton, fenómeno que ya fue discutido previamente.

Por su parte los ensayos de fotólisis indicaron que luego de 300 minutos de radiación aproximadamente un 10% de BP1 fue eliminado, lo cual representa que dicho compuesto es ligeramente susceptible a eliminación directa debido a la acción de la luz ya sea solar o artificial como lo habían reportado Gago-Ferrero et al. [76]. Dicha situación también favoreció a que bajo el tratamiento H₂O₂/luz cerca del 12% del compuesto fuera removido, lo cual contrasta con los sistemas oxidación con peróxido de hidrógeno e hidrólisis en los cuales sólo el 3 % del analito fue degradado.

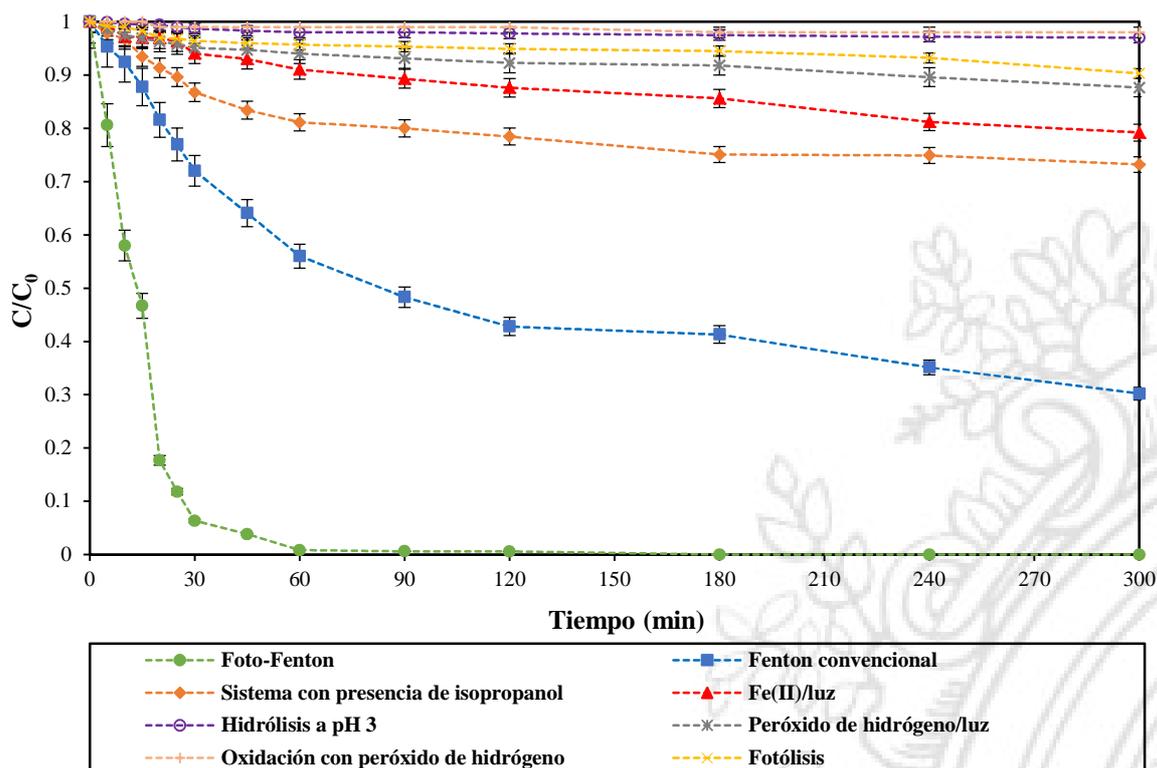


Figura 58 Remoción de BP1 bajo condiciones óptimas (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L⁻¹, Fe²⁺: 164.8 mg L⁻¹, H₂O₂: 3513 mg L⁻¹, pH: 3.0, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m⁻²).

La Figura 59 corresponde a los ensayos de degradación de BP2 teniendo en cuenta las condiciones óptimas de estudio. En este sentido, bajo el sistema Fe²⁺/H₂O₂/luz casi todo el compuesto fue removido luego de 90 minutos de reacción, mientras que en el proceso Fe²⁺/H₂O₂ sólo un 67.13 % fue degradado luego de 300 minutos, lo cual en efecto permite apreciar como la presencia de radiación contribuye a la eliminación del compuesto debido a la regeneración cíclica de iones ferrosos. Por su parte el tratamiento Fe²⁺/luz permitió degradar cerca de un 15 % del contenido de BP2, lo cual es atribuido a la generación de radicales libres hidroxilo, tal como se discutió anteriormente. Adicionalmente, los resultados experimentales permiten inferir que el efecto individual de la luz, el peróxido de hidrógeno y la hidrólisis a pH 3 es bajo sobre la transformación del analito (remoción menor al 6 %).

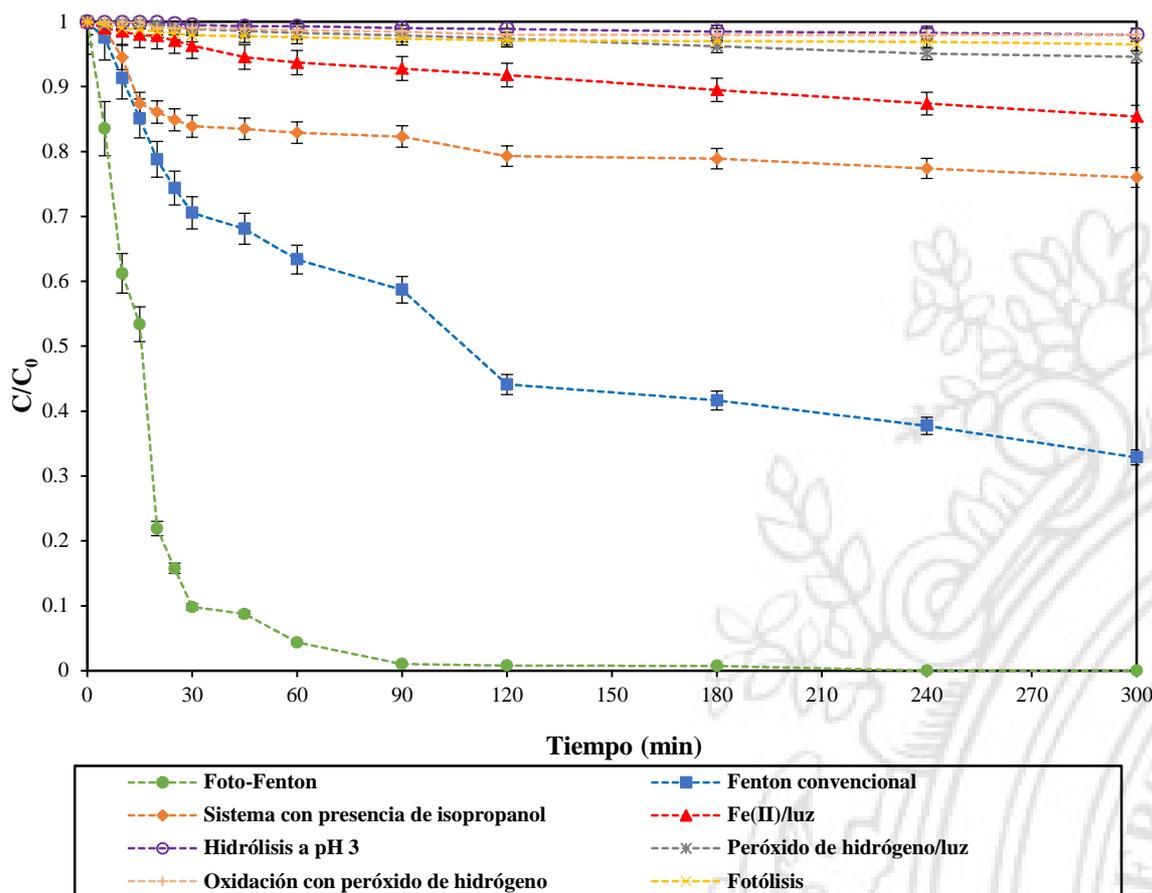


Figura 59 Remoción de BP2 bajo condiciones óptimas (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L^{-1} , Fe^{2+} : 152.2 mg L^{-1} , H_2O_2 : 3456.8 mg L^{-1} , pH: 3.0, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

En lo que respecta a la benzofenona-3, la Figura 60 permite apreciar que la totalidad de ésta puede ser removida empleando el proceso foto-Fenton, en 60 minutos lo cual incrementa ampliamente el desempeño de la reacción si se compara con el proceso Fenton convencional, en el cual en 300 minutos de reacción se obtiene sólo un 61 % de eliminación del analito. Así mismo, la acción de los iones ferrosos en combinación con la luz permite una degradación cercana al 12.4 %, en contraste con los sistemas H_2O_2 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{luz}$ e hidrólisis que conducen a porcentajes de eliminación del sustrato menores al 5 % (bajo tiempos de reacción de 300 min). Además, la foto-estabilidad a condiciones de radiación de luz ya sea en el espectro solar o el UV de la BP3 ha sido ampliamente reportada, por lo que como era de esperarse la fotólisis directa no es suficiente para remover el analito [76,129].

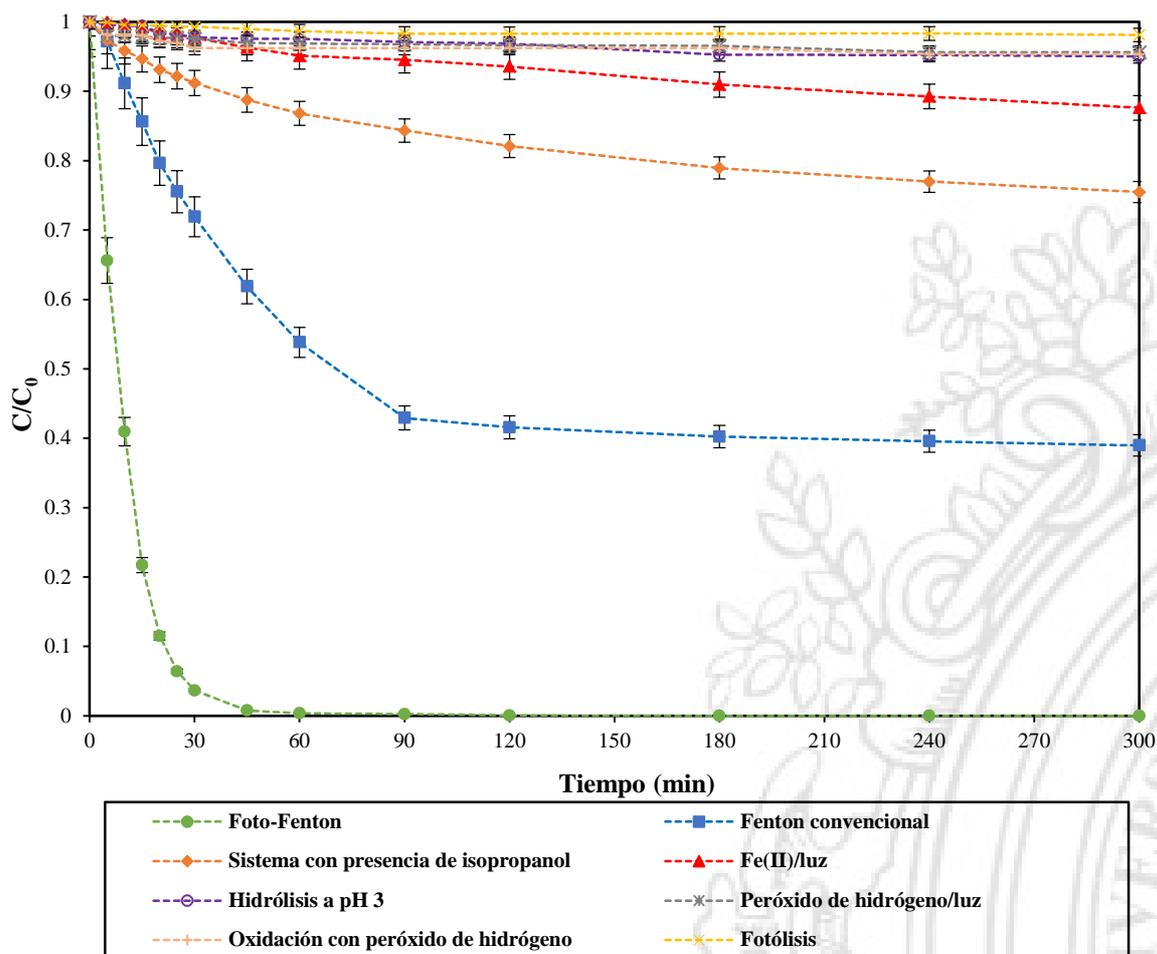


Figura 60 Remoción de BP3 bajo condiciones óptimas (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L^{-1} , Fe^{2+} : 168.0 mg L^{-1} , H_2O_2 : 3449.3 mg L^{-1} , pH: 3.0, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

Por último, los experimentos en presencia de isopropanol (concentración 100 mg L^{-1}) indican que la presencia del alcohol reduce notablemente la remoción de las tres benzofenonas, lo cual permite inferir que en efecto los radicales libres $\text{OH}\cdot$ son el principal agente oxidante de la materia orgánica en los sistemas evaluados. La gran similitud estructural de las tres benzofenonas investigadas (Tabla 7) determina que la velocidad de degradación por tratamiento foto-Fenton (Figuras 58-60) sea parecida en todas ellas, ya que el radical $\text{OH}\cdot$ generado en el proceso va a atacar, con gran preferencia, a los anillos bencénicos sustituidos por grupos OH/OR, fuertemente electrodonadores.

4.2.5. Estudio de los efectos sinérgicos

Los efectos sinérgicos fueron evaluados considerando la ecuación 25, en la cual el aporte de la radiación de luz sobre el desempeño del proceso Fenton puede ser analizado. De esta manera, la Figura 61 presenta los porcentajes de remoción de cada analito empleando foto-Fenton, Fenton y fotólisis (para BP1 y BP3 a un tiempo de reacción de 60 minutos, mientras que para BP2 a un tiempo

de 90 minutos). Los valores de Si obtenidos fueron 2.05, 2.25 y 2.1 para la foto-degradación de benzofenona-1, benzofenona-2 y benzofenona-3, respectivamente, lo cual indica, que la acción conjunta de la radiación lumínica y el H_2O_2/Fe^{2+} favorece el proceso degradativo de las BP en más del doble en comparación con el tratamiento Fenton tradicional, lo cual es debido a la generación de radicales libres hidroxilo adicionales producto de la regeneración cíclica de iones ferrosos y su contribución en la descomposición de H_2O_2 .

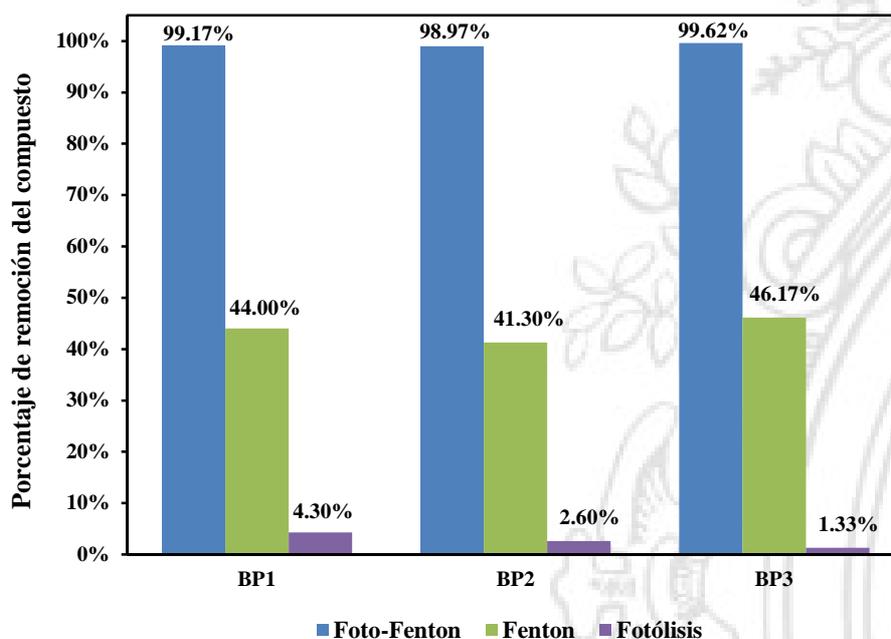


Figura 61 Porcentajes de remoción de BP1, BP2 y BP3 empleando foto-Fenton, Fenton y fotólisis.

4.2.6. Efecto de la concentración inicial del sustrato / Cinética de reacción

El efecto de la concentración inicial de cada sustrato fue evaluado en el rango 0.5-2.0 mg L⁻¹. En este sentido, las Figuras 62, 63 y 64 permiten apreciar que sin importar este parámetro, el 90 % de cada analito es removido luego de 120 minutos de tratamiento, alcanzándose la eliminación total en los ensayos, donde la concentración inicial es menor a 1.5 mg L⁻¹.

Del mismo modo considerando una cinética de pseudo-primer orden (ecuación 26), fue graficado para cada sistema la relación entre la concentración inicial del analito y la velocidad inicial de degradación (considerando el cambio de concentraciones luego del primer minuto de reacción). De esta manera la Figura 65 permite apreciar que en efecto una cinética de este tipo se ajusta adecuadamente a la remoción de cada compuesto empleando foto-Fenton (coeficientes de determinación entre 0.904 y 0.9884), y que las constantes aparentes de reacción asociadas son 0.0641, 0.03 y 0.1274 min⁻¹ para la BP1, la BP2 y la BP3 respectivamente.

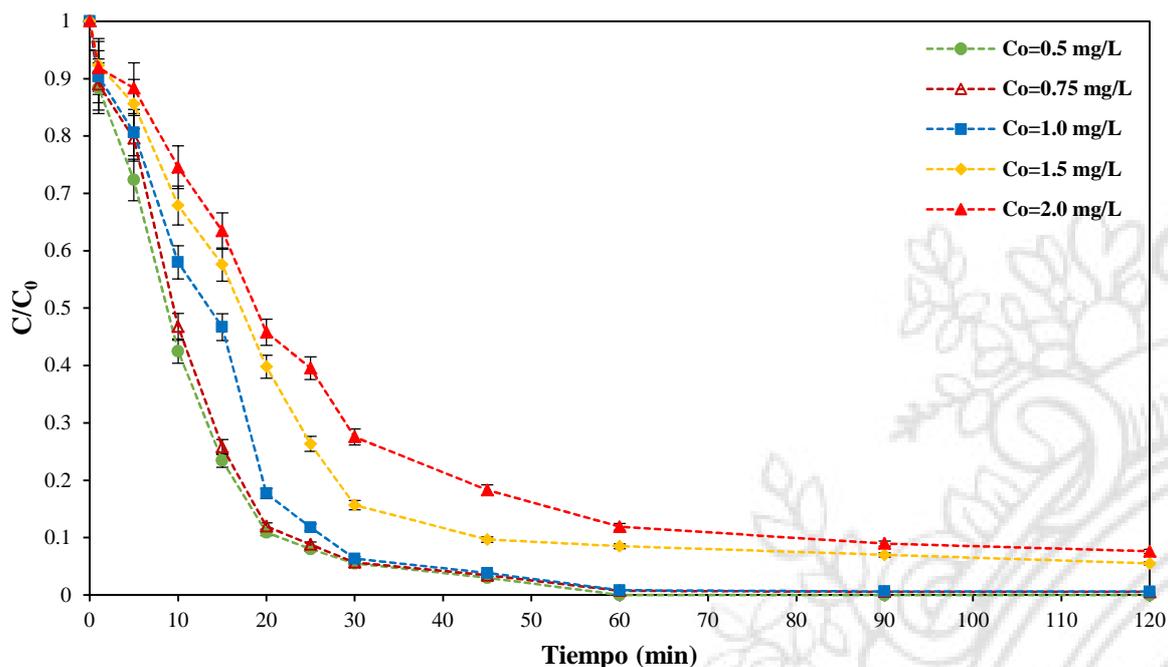


Figura 62 Efecto de la concentración inicial del contaminante en la degradación de BP1 empleando foto-Fenton (pH: 3.0, Fe^{2+} : 164.8 mg L^{-1} , H_2O_2 : 3513 mg L^{-1} , temperatura: $35 \pm 2^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2})

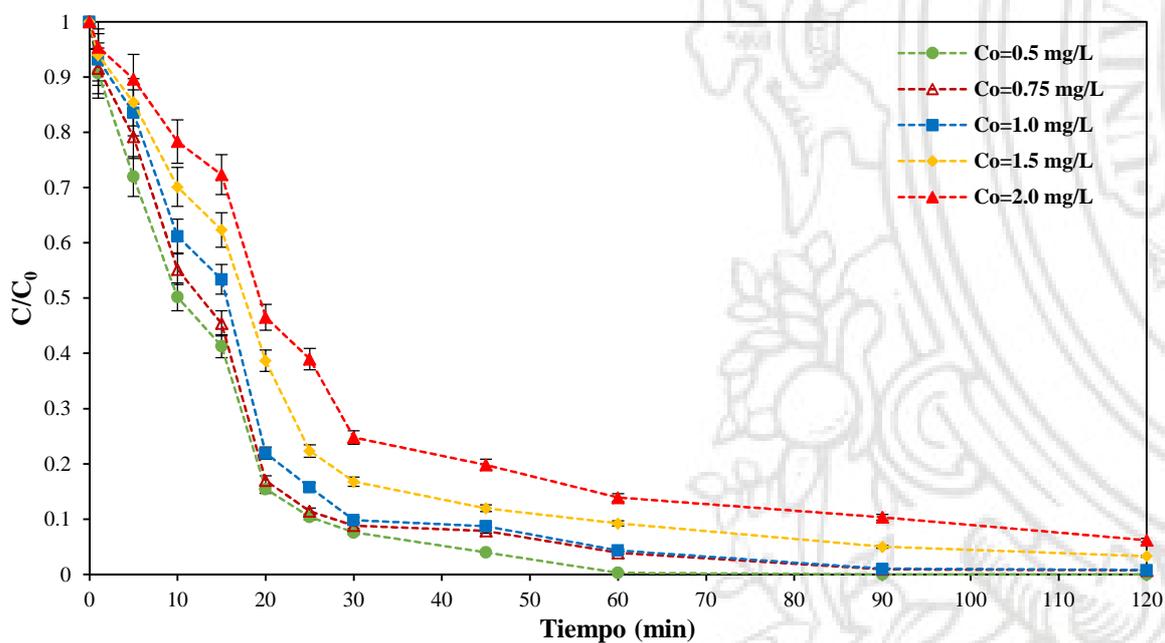


Figura 63 Efecto de la concentración inicial del contaminante en la degradación de BP2 empleando foto-Fenton (pH: 3.0, Fe^{2+} : 152.2 mg L^{-1} , H_2O_2 : 3456.8 mg L^{-1} , temperatura: $35 \pm 2^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

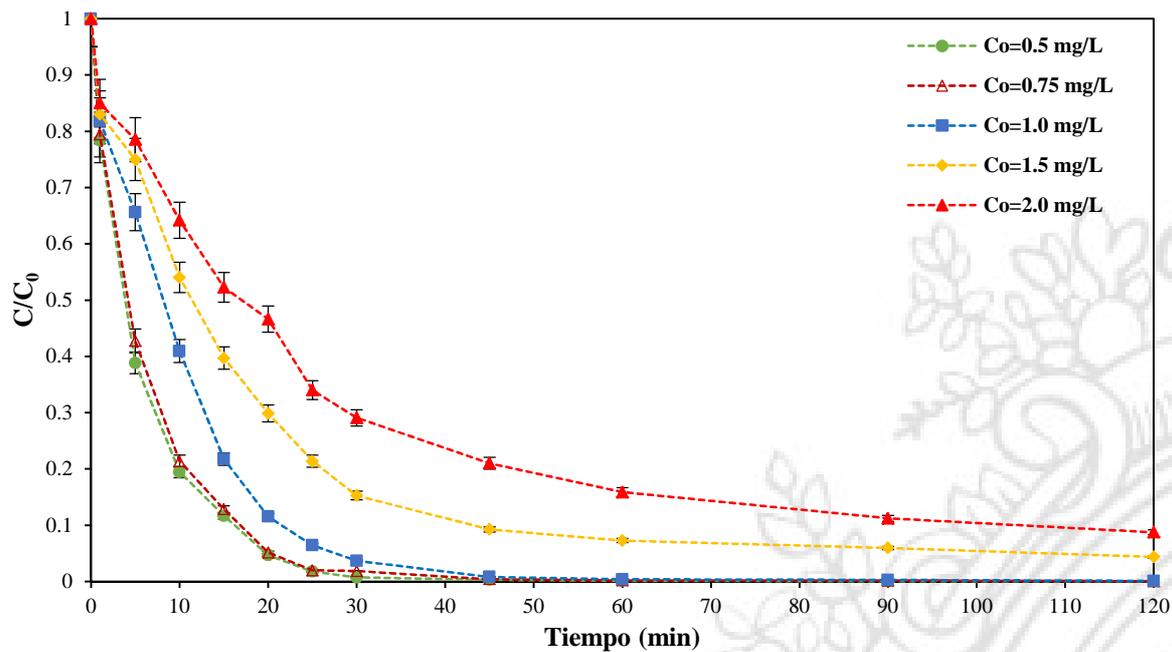


Figura 64 Efecto de la concentración inicial del contaminante en la degradación de BP3 empleando foto-Fenton (pH: 3.0, Fe^{2+} : 168 mg L⁻¹, H₂O₂: 3449.3 mg L⁻¹, temperatura: 35 +/- 2°C, irradiancia: 350 W m⁻²).

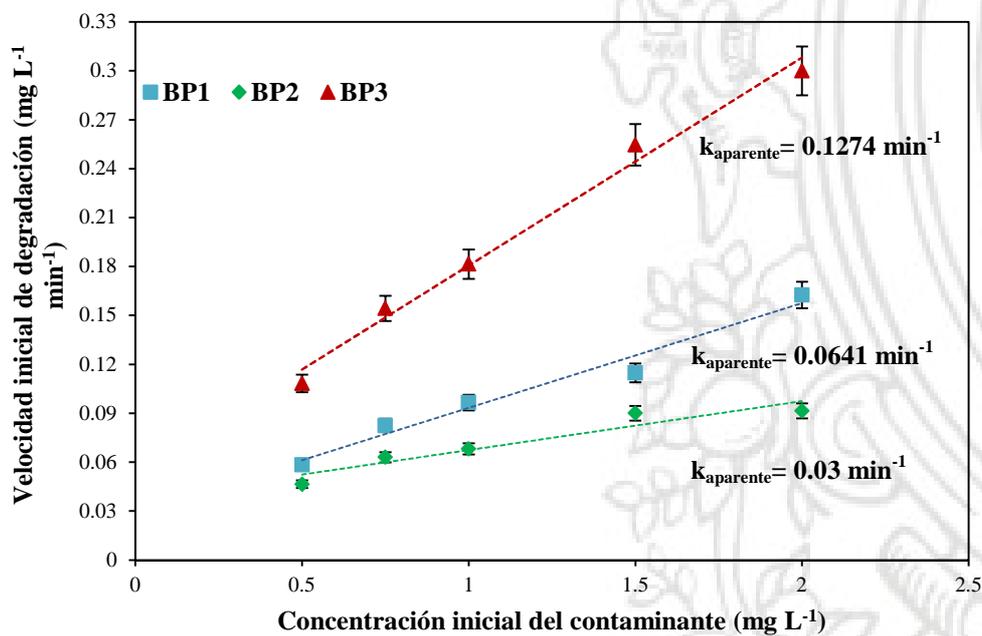


Figura 65 Velocidad inicial de reacción como función de la concentración de cada compuesto (BP1 Fe^{2+} : 164.8 mg L⁻¹, H₂O₂: 3513.0 mg L⁻¹, BP2 Fe^{2+} : 152.2 mg L⁻¹, H₂O₂: 3456.8 mg L⁻¹, BP3 Fe^{2+} : 168.0 mg L⁻¹, H₂O₂: 3449.3 mg L⁻¹; pH: 3.0, temperatura: 35 +/- 2°C, irradiancia: 350 W m⁻²).

4.2.7. Estudios de mineralización y biodegradabilidad

El análisis de la variación del carbono orgánico total y de la biodegradabilidad como función de la razón DBO_5/DQO de las muestras (Figuras 66a, 67a y 68a) permite inferir que para los tres sustratos, luego de 300 minutos de reacción bajo el proceso foto-Fenton, más del 60 % de la materia orgánica contenida inicialmente es mineralizada como producto de las diferentes reacciones de oxidación generadas. Así mismo, en los tres casos se aprecia una tendencia a la alza en la razón DBO_5/DQO , lo cual conduce a obtener luego de 300 minutos una razón superior a 0.4 indicando un aumento notable en la biodegradabilidad de las soluciones tratadas.

Adicionalmente, las curvas 66 b, 67 b y 68 b presentan la evolución del estado de oxidación promedio de las especies de carbono presentes en la solución reaccionante durante el tratamiento de BP1, BP2 y BP3, lo cual indica que inicialmente hay un proceso oxidativo (aumento en el valor de AOS) que conduce posteriormente (encima de 180 min) a la mineralización de la materia orgánica (estabilización del AOS).

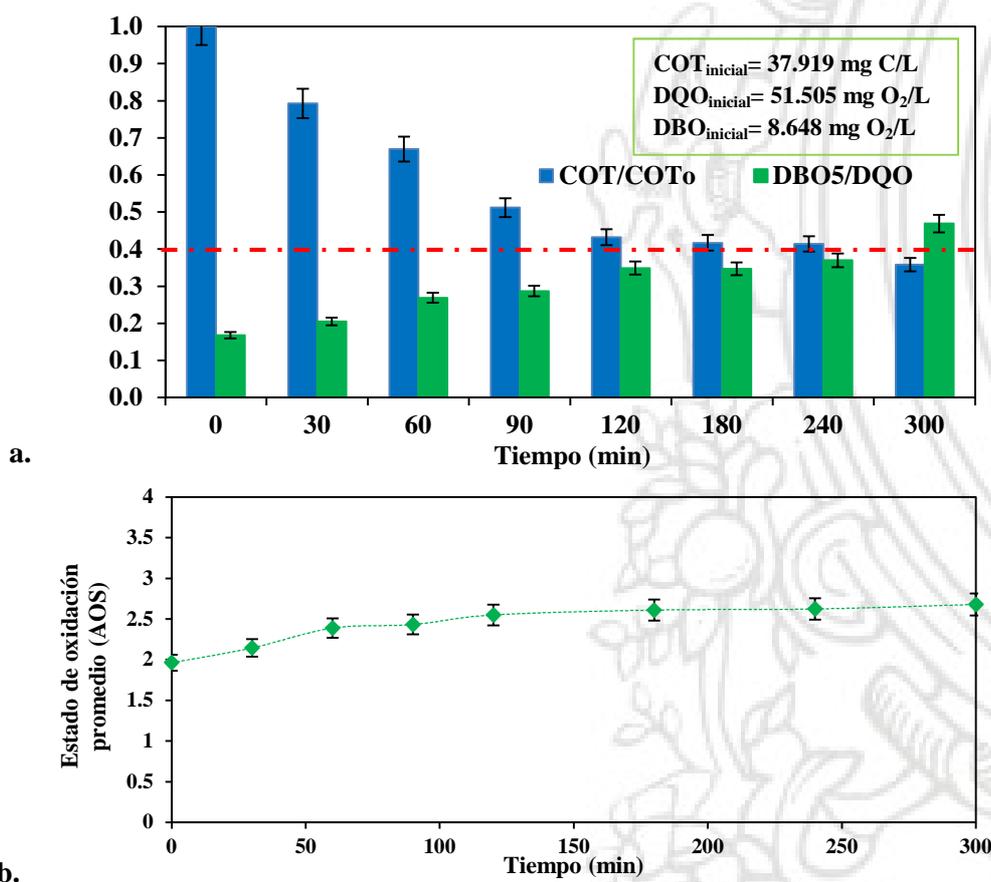
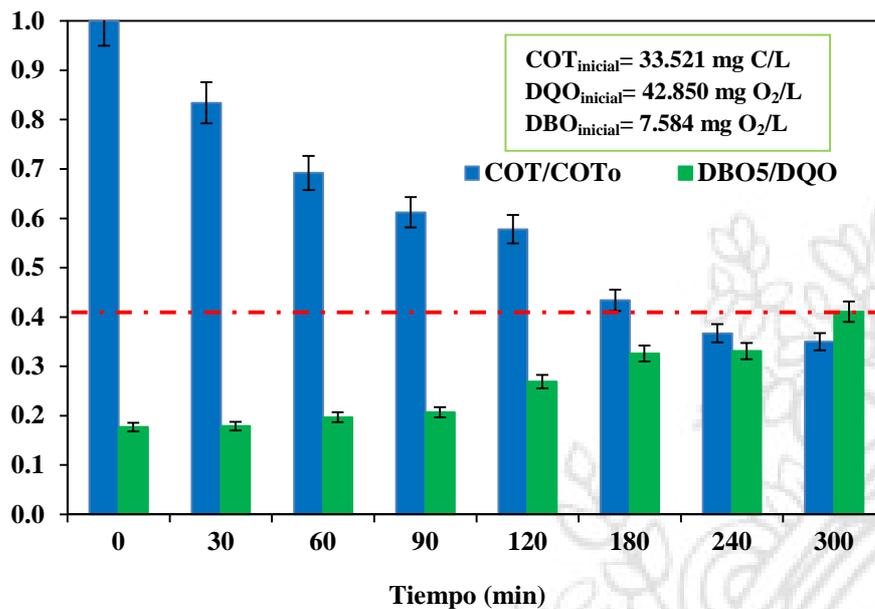
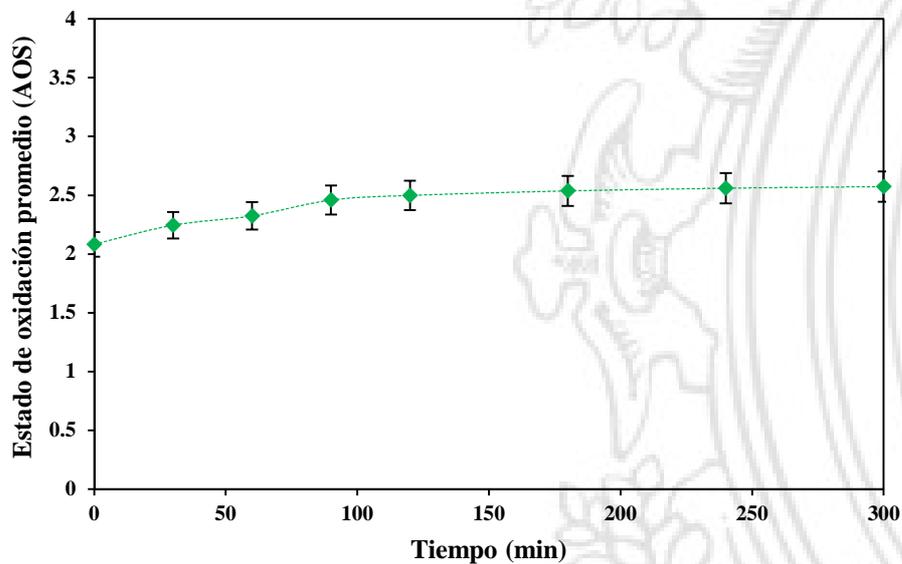


Figura 66 a. Variación del COT y la razón DBO_5/DQO durante el proceso de remoción de BP1 empleando foto-Fenton y b. Estado de oxidación promedio durante la reacción (concentración inicial del contaminante: 50.0 mg L^{-1} , Fe^{2+} : 164.8 mg L^{-1} , H_2O_2 : 3513.0 mg L^{-1} , pH: 3.0, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).



a.



b.

Figura 67 a. Variación del COT y la razón DBO₅/DQO durante el proceso de remoción de BP2 empleando foto-Fenton y b. Estado de oxidación promedio durante la reacción (concentración inicial del contaminante: 50.0 mg L⁻¹, Fe²⁺: 152.2 mg L⁻¹, H₂O₂: 3456.8 mg L⁻¹, pH: 3.0, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m⁻²).

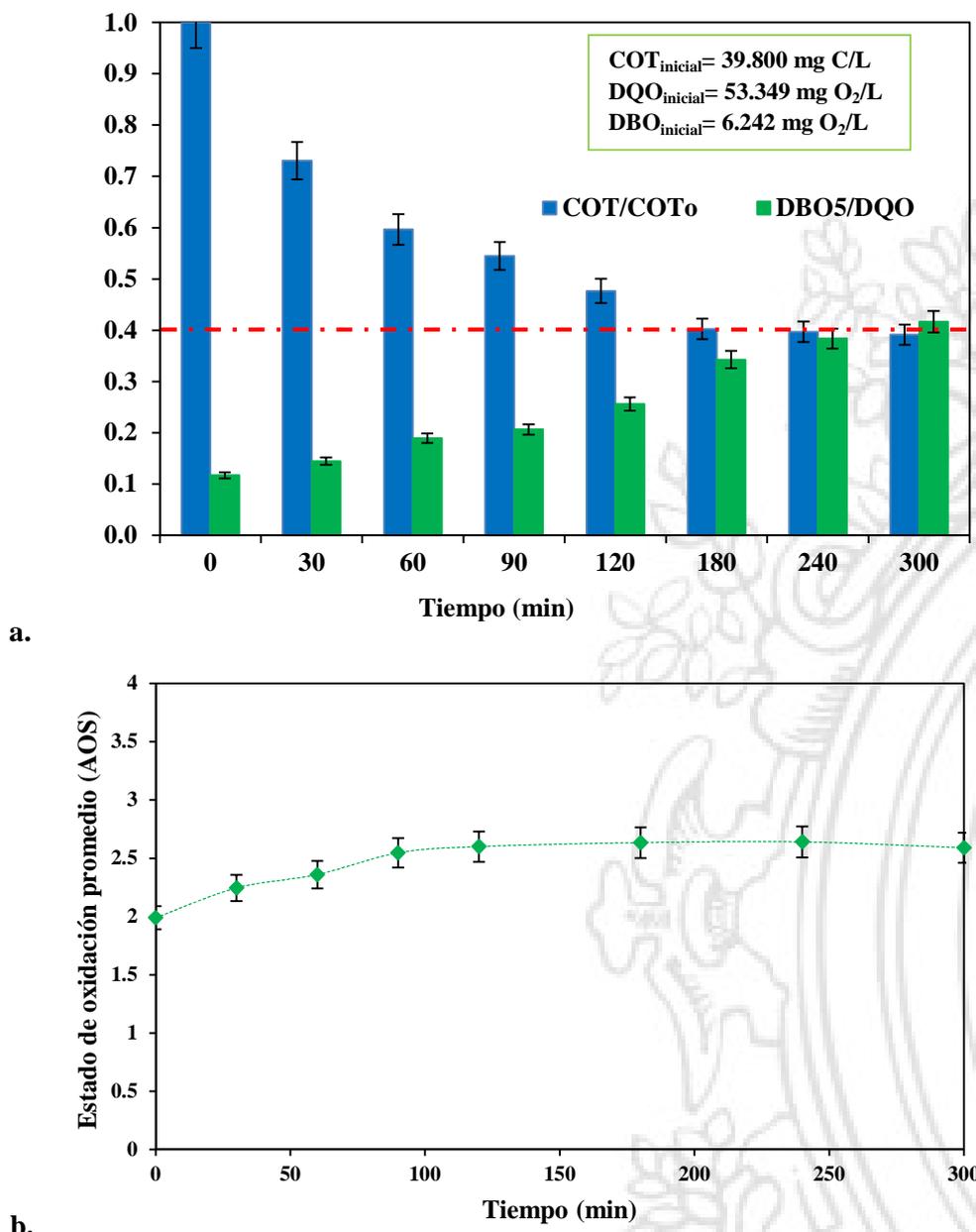


Figura 68 a. Variación del COT y la razón DBO₅/DQO durante el proceso de remoción de BP3 empleando foto-Fenton y b. Estado de oxidación promedio durante la reacción (concentración inicial del contaminante: 50.0 mg L⁻¹, Fe²⁺: 168.0 mg L⁻¹, H₂O₂: 3449.3 mg L⁻¹, pH: 3.0, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m⁻²).

4.2.8. Evaluación de la degradación de una mezcla de benzofenonas empleando foto-Fenton a escala de laboratorio

La degradación de una mezcla de benzofenonas bajo el proceso foto-Fenton fue evaluada tomando en cuenta los valores óptimos establecidos para la remoción individual de cada sustrato. De esta manera, fueron calculados los valores promedios de cada factor y bajo las condiciones expuestas en la Tabla 23 fue evaluada una mezcla con igual concentración de cada BP. Los resultados obtenidos

y su comparación con aquellos producto de la remoción de cada contaminante de forma individual, se muestran en la Figura 69.

Tabla 23 Condiciones experimentales para la remoción de una mezcla de BP empleando foto-Fenton

Factor	Valor empleado
Concentración de Fe^{2+} (mg L^{-1})	161.7
Concentración H_2O_2 (mg L^{-1})	3473.0
Concentración BP (mg L^{-1})	1.0

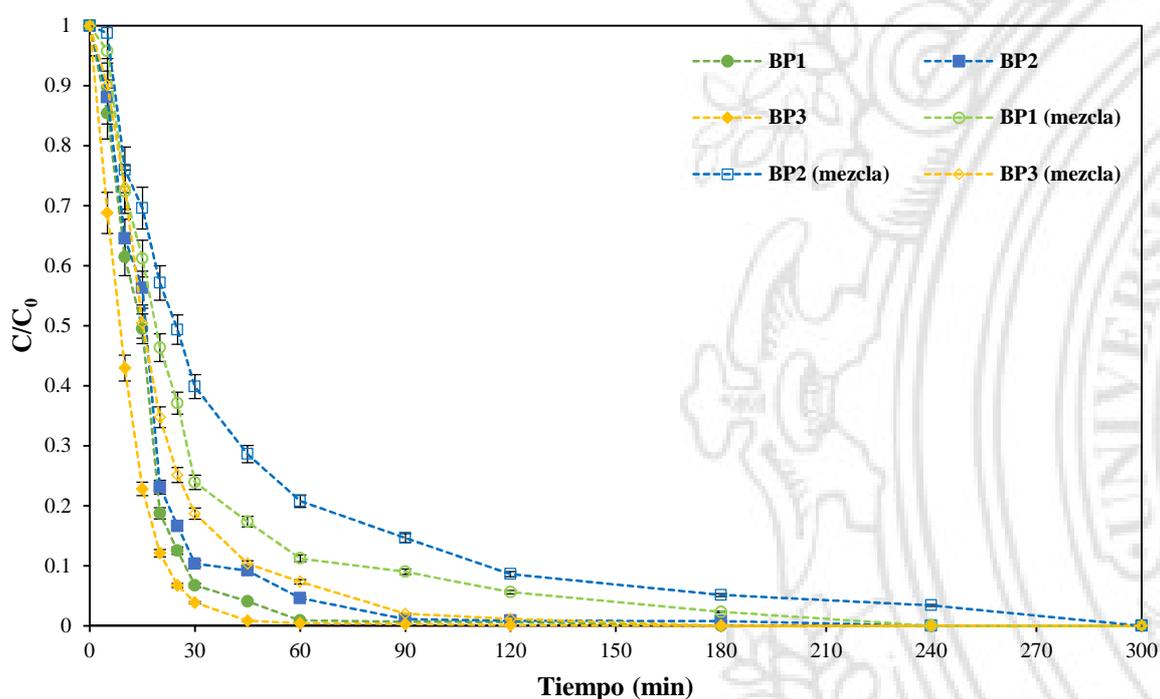


Figura 69 Degradación de una mezcla de BP empleando el proceso foto-Fenton (concentración inicial de cada contaminante: 1.0 mg L^{-1} , Fe^{2+} : 161.7 mg L^{-1} , H_2O_2 : 3473.0 mg L^{-1} , pH: 3.0, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

La Figura 69 ilustra que sin importar si el proceso se realiza de forma individual o en mezcla, los contaminantes fueron eliminados en su totalidad en 300 minutos. Por su parte, la Tabla 24 presenta las velocidades iniciales de degradación (computadas en los primeros 5 minutos de reacción) de cada sistema, las cuales indican que en la mezcla la degradación de cada BP se ve disminuida respecto a cada proceso individual, situación que también se hace evidente en las respectivas curva de remoción. Tal como fue mencionado previamente, la alta reactividad e inespecificidad de los radicales libres hidroxilo, los hace ideales en los procesos destinados a la remoción materia orgánica, en este caso la presencia de tres compuestos orgánicos diferentes va a propiciar una competencia entre las moléculas

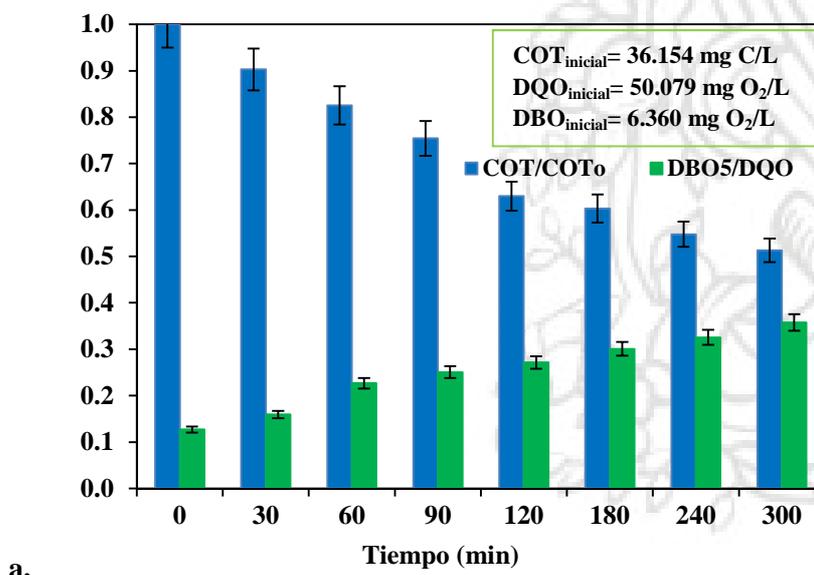
de cada sustrato por reaccionar con los radicales OH•, limitando la eficiencia de cada proceso oxidativo.

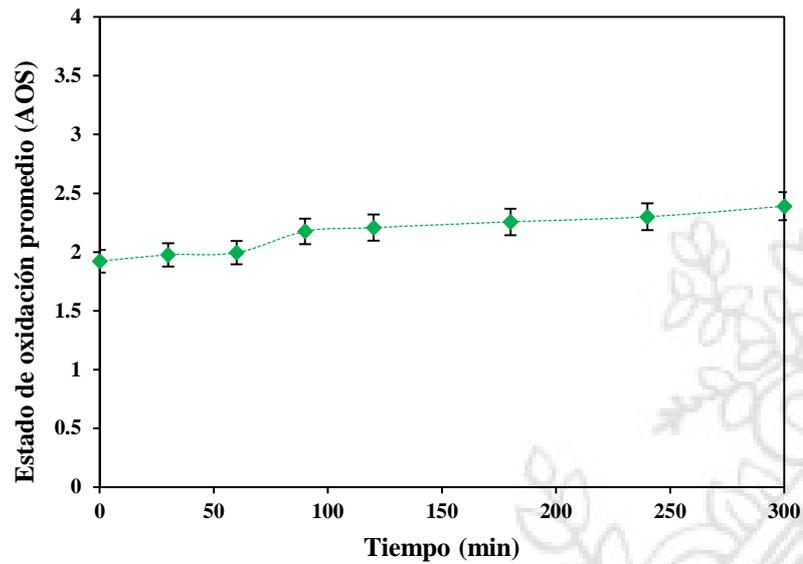
Tabla 24 Velocidades iniciales de degradación para una mezcla de BP empleando foto-Fenton

Compuesto/Condición	Velocidad inicial de degradación (mg L ⁻¹ min ⁻¹)
Benzofenona-1/Proceso individual	0.0292
Benzofenona-1/Mezcla	0.0085
Benzofenona-2/Proceso individual	0.0354
Benzofenona-2/Mezcla	0.0025
Benzofenona-3/Proceso Individual	0.0624
Benzofenona-3/Mezcla	0.0200

Finalmente, en cuanto a la evaluación del grado de mineralización y biodegradabilidad, la Figura 70a muestra que bajo las condiciones de reacción, el carbono orgánico total presente en la mezcla fue reducido en un 49.7 %, mientras que es apreciable un incremento de la relación DBO₅/DQO durante los 300 minutos de tratamiento, lo cual significa un aumento en la biodegradabilidad de las muestras producto de la oxidación de la materia orgánica.

La evolución del estado de oxidación promedio de las especies de carbono presentes en la solución es presentada por la Figura 70b, en ella se aprecia un ascenso no muy marcado en dicho parámetro. No obstante, a medida que transcurre la reacción el aumento del estado de oxidación es producto de la mineralización de la materia orgánica y un incremento en la biodegradabilidad de las muestras, lo cual es consistente con los datos de variación de COT y razón DBO₅/DQO.





b.

Figura 70 a. Variación del COT y la razón DBO_5/DQO durante el proceso de remoción de una mezcla de BP empleando foto-Fenton y b. Estado de oxidación promedio durante la reacción (concentración inicial de cada contaminante: 50.0 mg L^{-1} , Fe^{2+} : 161.7 mg L^{-1} , H_2O_2 : 3473.0 mg L^{-1} , pH: 3.0, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

CAPÍTULO V: REMOCIÓN DE DISRUPTORES ENDOCRINOS TIPO ALQUIL-PARABENO Y BENZOFENONA MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

5.1. REMOCIÓN DE COMPUESTOS TIPO ALQUIL-PARABENO

La concentración del catalizador y el pH de la solución son dos de las variables más importantes en los procesos fotocatalíticos [109,120,130]. Adicionalmente, la presencia de peróxido de hidrógeno en este tipo de sistemas ha sido reportada como una condición que potencialmente puede promover la remoción de diferentes compuestos orgánicos [74,120]. De esta manera, la influencia de estos tres factores en la degradación de compuestos tipo alquil-parabeno fue evaluada considerando los niveles experimentales reportados en la Tabla 15. Con este objetivo, un diseño central compuesto de cara centrada fue empleado para determinar la influencia de cada parámetro en el proceso, y aquellas condiciones que favorecen una máxima eliminación de los sustratos fueron establecidas.

5.1.1. Efecto de la concentración inicial de TiO_2 en la degradación de PB

En sistemas fotocatalíticos la cantidad de catalizador presente en la solución ha sido una variable determinante a la hora de obtener altos porcentajes de remoción de diferentes compuestos orgánicos, ya que dicho parámetro está ligado a procesos de adsorción-desorción de las especies involucradas en el proceso, así como en la generación de agentes oxidantes como los radicales hidroxilo debido a la formación de pares electrón-hueco [73,103,120]. Por ello, el efecto de la dosis inicial de TiO_2 en la remoción de MPB y EPB fue evaluada variando dicho factor en el intervalo 0.2-1.5 g L^{-1} . Así, las Figuras 71 y 72 corresponden a los gráficos de efectos principales de cada variable en la remoción individual de cada contaminante. De esta manera, ambos gráficos permiten observar que en el rango evaluado, un incremento en la concentración inicial del catalizador promueve en primera instancia un aumento en el porcentaje de degradación de cada compuesto luego de 30 minutos de tratamiento. Esta situación es resultado de un aumento en el número de sitios activos debido a un incremento de la dosis del catalizador. Cuando la concentración de TiO_2 aumenta, más fotones pueden ser absorbidos por el sólido, lo cual representa una posible mayor generación de radicales $\text{OH}\cdot$ y otras especies reactivas que contribuyen al proceso de remoción de cada PB [27,109]. Sin embargo, si la concentración de dióxido de titanio es mayor a aproximadamente 1.0 g L^{-1} se observa un efecto negativo, evidenciado en la disminución del porcentaje de remoción tanto de MPB como de EPB, lo cual estaría relacionado con la dificultad que tienen los rayos lumínicos para penetrar el seno de la solución debido a la agregación de las partículas de TiO_2 a altas concentraciones del mismo,

generando dispersión de la luz. Este tipo de comportamiento ha sido reportado por diferentes autores en lo que respecta a la degradación de diversos compuestos orgánicos, incluyendo contaminantes emergentes y pesticidas, empleando fotocatalisis heterogénea [27,109,120].

Gráfico de Efectos principales para la remoción de MPB

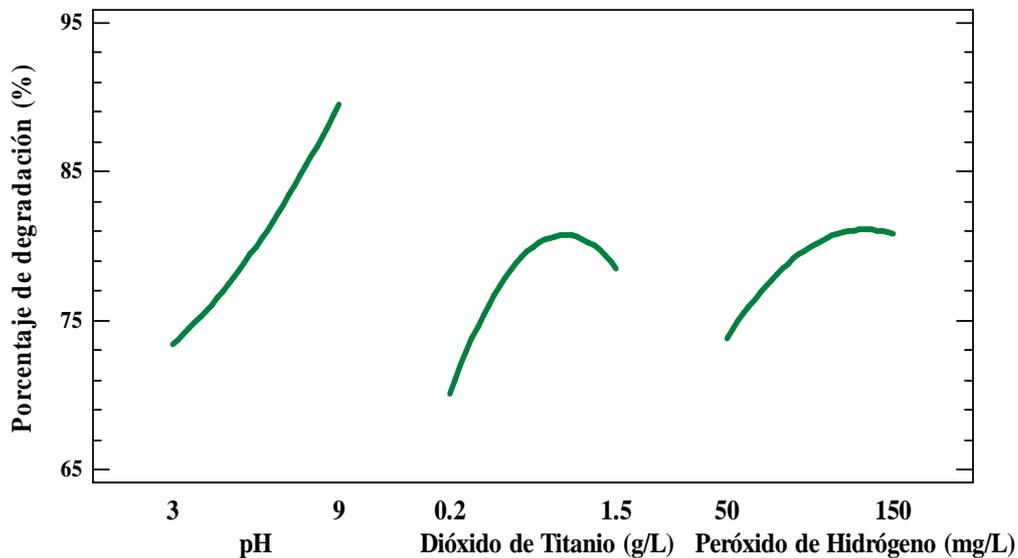


Figura 71 Gráfico de efectos principales para la remoción de MPB empleando fotocatalisis heterogénea (concentración inicial del sustrato: 1.0 mg L^{-1} , temperatura: $35 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2} , tiempo de reacción: 30 min).

Gráfico de Efectos principales para la remoción de EPB

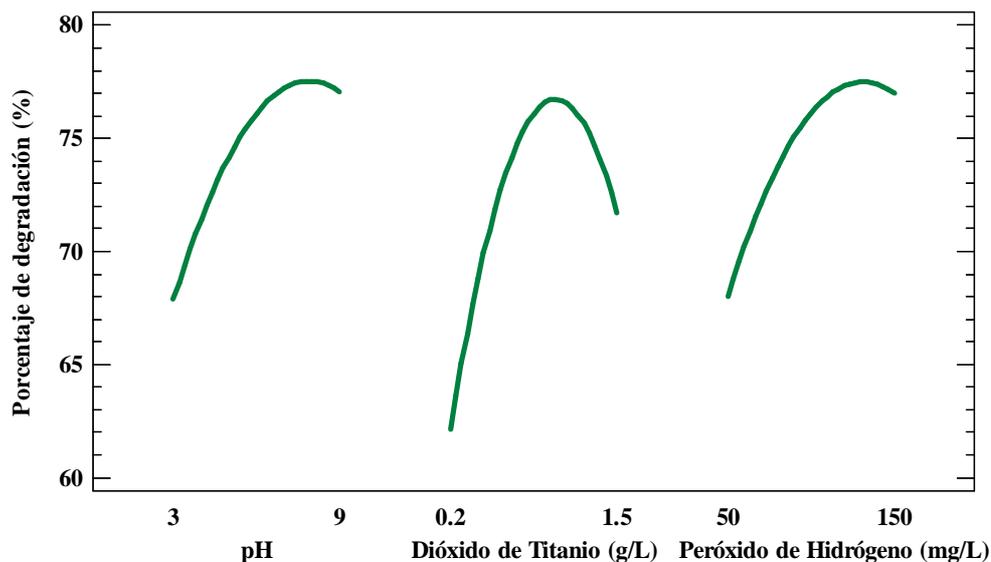


Figura 72 Gráfico de efectos principales para la remoción de EPB empleando fotocatalisis heterogénea (concentración inicial del sustrato: 1.0 mg L^{-1} , temperatura: $35 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2} , tiempo de reacción: 30 min).

5.1.2. Efecto del pH de la solución en la degradación de PB

El pH de la solución en la remoción de compuestos orgánicos mediante fotocatalisis heterogénea es un parámetro que influye en el tamaño de los agregados de las partículas del TiO₂, la polaridad de su superficie y la disociación del sustrato, lo cual va a determinar qué tipo de interacciones electrostáticas se darán entre cada parabeño y la superficie del catalizador [27,131]. De esta forma, los gráficos de efectos principales (Figuras 71 y 72) representan la influencia del valor inicial de este parámetro en la degradación de MPB y EPB, teniendo como referencia un rango de pH entre 3 y 9. A partir de cada figura, puede apreciarse que en efecto, variaciones en el valor inicial de pH van a propiciar cambios en el porcentaje total de remoción de cada compuesto luego de un tiempo de reacción de 30 minutos. El TiO₂ Degussa P-25 posee un punto de carga cero (pH para el cual la carga neta superficial es cero, pzc) a un pH aproximadamente de 6.35; por lo tanto, su superficie tendrá una carga positiva en soluciones a pH menores a este valor (ecuación 31), lo cual es favorable para la atracción de aniones, mientras que si la condición de pH implica condiciones neutras y alcalinas (pH > 6.35), el TiO₂ es desprotonado implicando que su superficie presente una carga negativa, repelente de aniones [28,132].



Por otro lado, el MPB y el EPB poseen valores de pK_a de 8.17 y 8.22 respectivamente [17], por lo que a condiciones de pH mayores a dichos valores, los sustratos se encontrarán principalmente en su forma aniónica, mientras que a pH menores su forma molecular será la predominante. De esta forma la Tabla 25 presenta los porcentajes de degradación y la fracción iónica (φ), calculada según la ecuación 32 [133], a tres condiciones de pH.

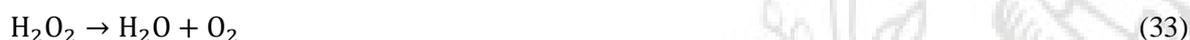
$$\varphi_{\text{iónica}} = \frac{1}{1 + 10^{(\text{pK}_a - \text{pH})}} \quad (32)$$

Tabla 25 Porcentajes de degradación y fracción iónica a diferentes valores de pH en la remoción de PB empleando fotocatalisis heterogénea.

Compuesto	pH					
	3		6		9	
	Fracción iónica	Porcentaje de remoción	Fracción iónica	Porcentaje de remoción	Fracción iónica	Porcentaje de remoción
MPB	6.76*10 ⁻⁶	73 %	6.72*10 ⁻³	79.5 %	0.87	89.5 %
EPB	6.03*10 ⁻⁶	67.7 %	5.99*10 ⁻³	76.5 %	0.86	77.2 %

Teniendo en cuenta lo anterior, para el caso del metilparabeno, a medida que se aumenta el pH tanto la superficie del catalizador como la molécula del sustrato se hacen más negativas, incrementándose la repulsión electrostática entre ellos, lo cual es consistente con los resultados de experimentos preliminares en los cuales se evidenció que a pH 3, 6 y 9 la adsorción del contaminante sobre la superficie del TiO₂ es mínima (< 3 %) luego de 300 minutos de contacto entre las especies. Esta baja adsorción implica que en nuestro caso, la relación entre la polaridad de la superficie del sólido y la carga del contaminante debido a su disociación no tiene un efecto significativo, al menos en el rango de pH evaluado, en el porcentaje de remoción del analito. En este sentido, los resultados obtenidos podrían asociarse al hecho de que a altos valores de pH, existe una mayor concentración de aniones hidróxido (OH⁻), los cuales promueven la generación de radicales hidroxilo tras reacción con los huecos (h⁺) generados por foto-excitación del catalizador (ecuación 15) [27], lo que eventualmente contribuiría a la oxidación del contaminante.

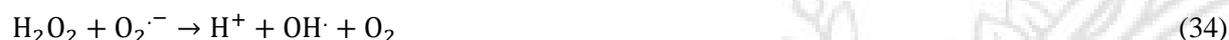
Por su parte en el caso del etilparabeno, la Figura 72 hace evidente dos situaciones, por un lado en el rango de pH entre 3 y ~7.5 un incremento de este parámetro implica un aumento en el porcentaje de eliminación del compuesto. Sin embargo, si se sobrepasa dicho intervalo, se aprecia una disminución en el porcentaje de degradación del sustrato. En este sentido, a pH menores de aproximadamente 7.5, casi la totalidad del EPB se encuentra en su forma molecular, mientras la superficie del catalizador está cargada de manera positiva (pH < 6.35) o negativa (rango de pH 6.35-7.5), por lo que no existe una interacción electrostática notable entre ambas especies, implicando que la contribución de los aniones OH⁻ en la generación de radicales libres hidroxilo juega un papel importante en el proceso oxidativo del contaminante. A pH 9 por el contrario, cerca del 86 % del parabeno se encuentra en su forma iónica (polaridad negativa) por lo que existiría una repulsión de cargas superficie del TiO₂-molécula de EPB que probablemente sería la responsable en la disminución del grado de eliminación del compuesto. Adicionalmente, en medios alcalinos, el H₂O₂ es altamente inestable lo cual promueve su auto-descomposición, generando agua y oxígeno (ecuación 33), lo que implica una reducción de una potencial fuente adicional de radicales hidroxilo y por ende de la tasa de eliminación del PB [74].



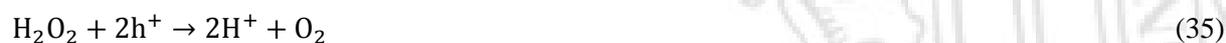
5.1.3. Efecto de la concentración inicial de H₂O₂ en la degradación de PB

La adición de peróxido de hidrógeno a sistemas fotocatalíticos ha sido reportada como una condición que puede conducir a un incremento en la velocidad de degradación de diferentes contaminantes orgánicos [74,120]. De esta forma, el efecto de la concentración inicial de H₂O₂ fue investigado variando su valor en el rango 50–150 mg L⁻¹. Así, los gráficos de efectos principales permiten observar que el porcentaje de remoción de cada sustrato aumenta a medida que la cantidad

inicial de H_2O_2 es incrementada. No obstante, cuando la dosis de este reactivo es superior a aproximadamente 135 mg L^{-1} se genera un efecto inhibitorio. En el primer caso (concentraciones de peróxido de hidrógeno entre 50 y 135 mg L^{-1}), la mejora en la remoción de MPB y EPB es presumiblemente debida al hecho de que el H_2O_2 se considera un mejor aceptor de electrones que el oxígeno. Esto reduciría la posibilidad de recombinación del par electrón-hueco y promovería la formación de radicales libres $\text{OH}\cdot$, tal como indica la ecuación 20 [120]. Adicionalmente, el peróxido de hidrógeno tiene la capacidad de reaccionar con el radical anión superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) presente en la solución (producto de la reacción de los electrones generados con el oxígeno disuelto en el sistema como lo indica la ecuación 18), para formar radicales hidroxilo adicionales (ecuación 34) [134].



Por otro lado, a concentraciones de H_2O_2 mayores de 135 mg L^{-1} se puede presentar el ya comentado efecto “scavenger” en el que el H_2O_2 reaccionaría con $\text{OH}\cdot$, generando al radical hidroperoxilo ($\text{HO}_2\cdot$), el cual es un agente oxidante mucho más débil y que adicionalmente también puede atrapar al $\text{OH}\cdot$ formando O_2 y agua (ecuación 9), reduciendo de esta manera, el número de radicales hidroxilo disponibles para oxidar a los PB [71,74,120]. En adición, la oxidación fotocatalítica puede verse inhibida cuando el exceso de peróxido reacciona con los h^+ generados en la superficie del catalizador (ecuación 35), disminuyendo significativamente la capacidad oxidativa del sistema [74].



5.1.4. Optimización de las condiciones de degradación de PB empleando fotocatalisis heterogénea

Teniendo en cuenta los tres factores considerados en el análisis de la degradación de los contaminantes, un diseño experimental central compuesto de cara centrada fue llevado a cabo para determinar la influencia de cada parámetro e interacciones en el proceso, y las condiciones bajo las cuales cada PB sufre una mayor tasa de remoción. De esta forma, la Tabla 26 presenta la matriz de diseño seguida y el factor de respuesta correspondiente al porcentaje de eliminación luego de 30 minutos de tratamiento. Así mismo, las Figuras 73 y 74 equivalen a los respectivos diagramas de superficie de respuesta y superficie de contorno obtenidos para el MPB y el EPB luego de realizar los diferentes ensayos. Tanto la Tabla 26 como las Figuras 73 y 74, indican que los tres factores afectan la eliminación de los sustratos y permiten inferir las condiciones que promueven una mayor degradación de los mismos.

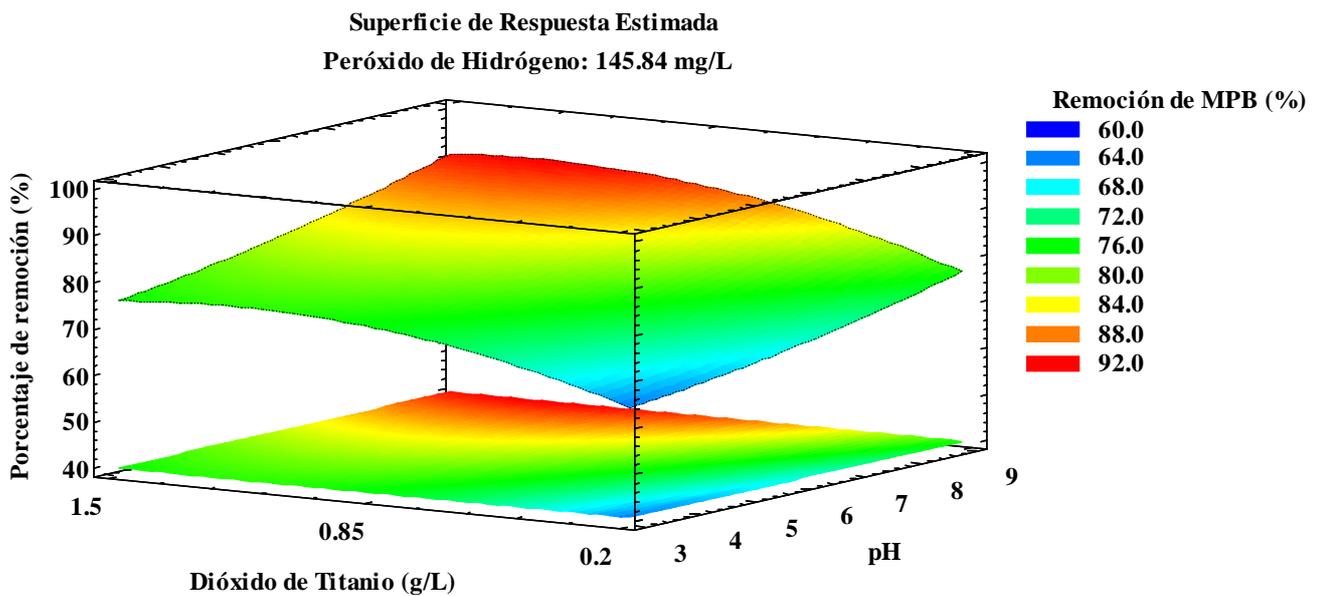
Tabla 26 Diseño experimental para la degradación de PB empleando fotocatalisis heterogénea (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L⁻¹, temperatura: 35 +/- 2 °C, irradiancia: 350 W m⁻², tiempo de reacción: 30 minutos).

Tratamiento	pH	Concentración de TiO ₂ (g L ⁻¹)	Concentración de H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Porcentaje de degradación MPB (%)	Porcentaje de degradación EPB (%)
1	3	1.5	150	76.5	68.8
2	6	0.85	100	80.8	78.4
3	9	1.5	150	91.4	69.2
4	3	0.2	150	62.5	59.8
5	6	0.85	50	74.6	71.5
6	9	0.85	100	87.6	80.4
7	9	0.2	150	77.2	63.6
8	6	0.85	100	80.4	75.6
9	9	1.5	50	81.9	65.9
10	3	0.85	100	75.3	63.4
11	3	0.2	50	59.3	35.6
12	6	1.5	100	78.3	65.2
13	6	0.85	100	78.8	76.8
14	3	1.5	50	60.1	60.7
15	6	0.2	100	70.3	67.5
16	6	0.85	150	79.9	72.4
17	9	0.2	50	76.5	55.2

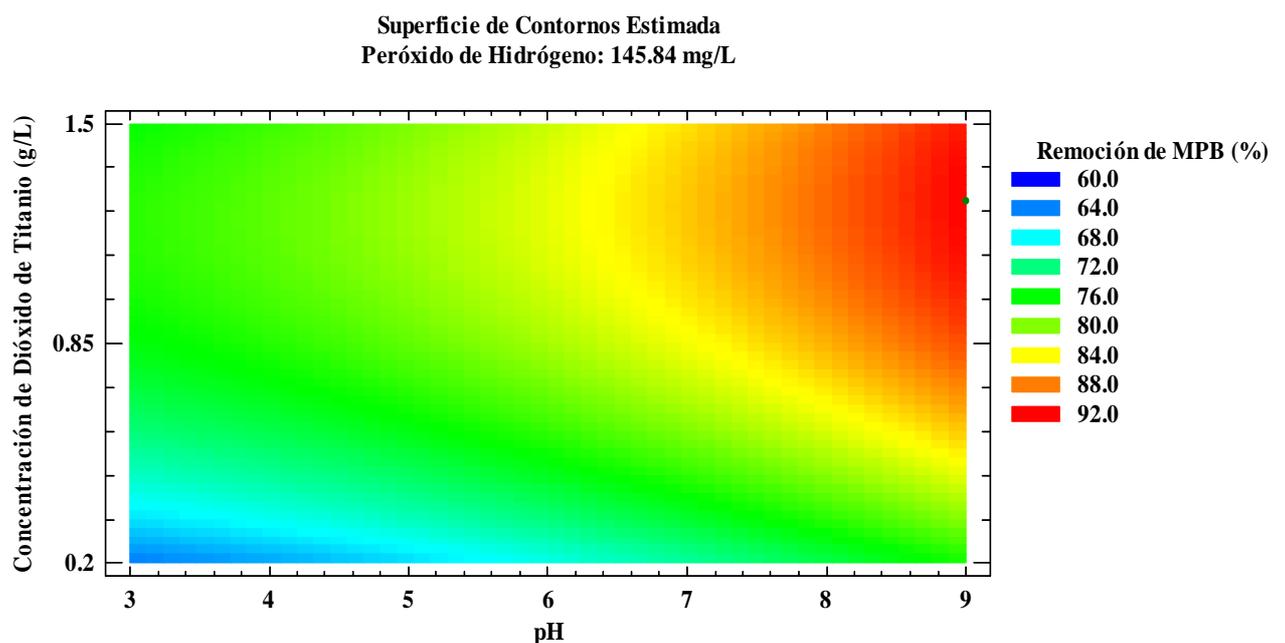
Por otro lado, con el fin de evaluar qué variables e interacciones entre ellas afectan significativamente la eliminación de cada sustrato fueron elaborados los respectivos diagramas de Pareto correspondientes a cada proceso de degradación (Figuras 75 y 76), los cuales ilustran la magnitud y significancia del efecto de cada parámetro/ interacción sobre el porcentaje de remoción de MPB y EPB según sea el caso. De esta manera, de acuerdo a la Figura 75, las variables e interacciones que pueden ser consideradas como significativamente importantes para la degradación de metilparabeno empleando fotocatalisis heterogénea son en su orden, el pH (A), la dosis inicial de TiO₂ (B), la concentración de H₂O₂ (C), el valor cuadrático de la concentración de catalizador (BB), la interacción TiO₂- H₂O₂ (BC) y el cuadrado de la concentración de peróxido de hidrógeno (CC). El diagrama de Pareto también indica que a excepción de los valores cuadráticos BB y CC, las demás variables e interacciones significativas tienen un efecto positivo.

Para el caso del etilparabeno, la Figura 76 indica que los parámetros que afectan significativamente su remoción bajo el sistema fotocatalítico empleado, son la concentración inicial de TiO_2 (B), su valor cuadrático (BB), el pH (A) y la cantidad inicial de H_2O_2 (C). Teniendo un efecto positivo sobre el resultado, el pH junto con las concentraciones de catalizador y de peróxido de hidrógeno, en contraste con la interacción BB.

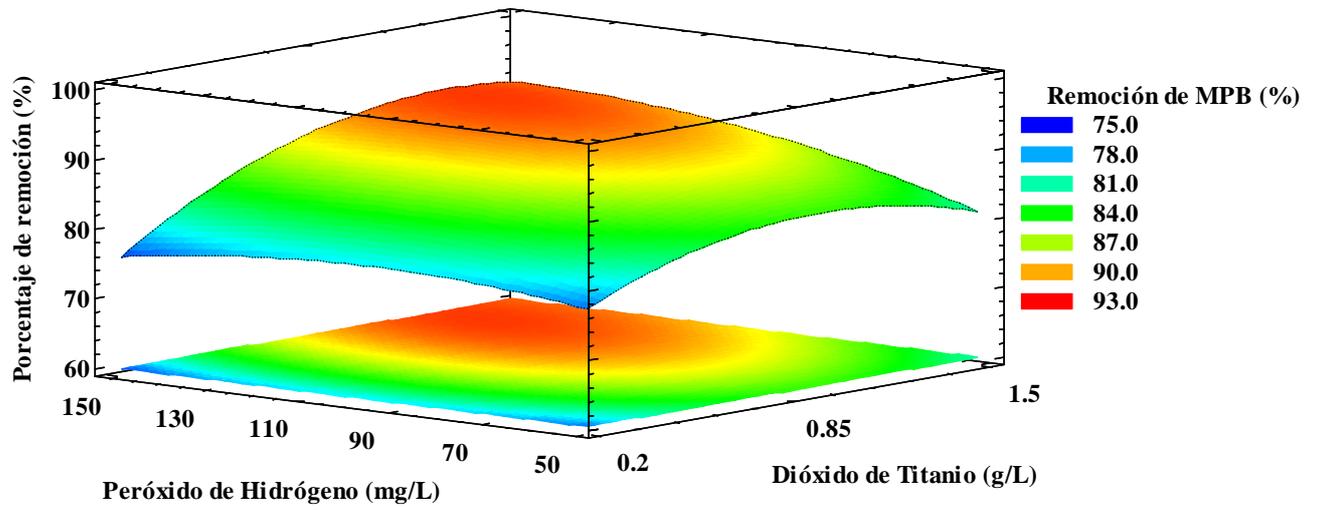
Al igual que en el caso de los tratamientos empleando foto-Fenton, los diagramas de Pareto indican que el grado de significancia de las interacciones entre los diferentes factores en el proceso estaría asociado a la naturaleza del analito tratado y su comportamiento dentro del medio reaccionante.



a.

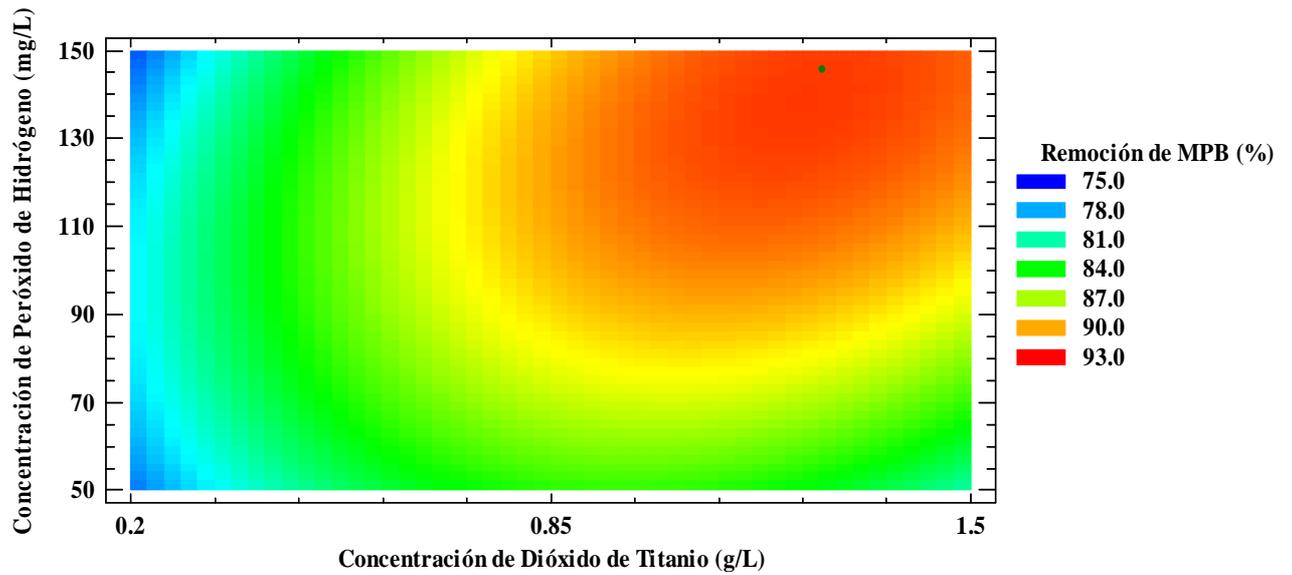


Superficie de Respuesta Estimada
pH: 9.0



b.

Superficie de Contornos Estimada
pH: 9.0



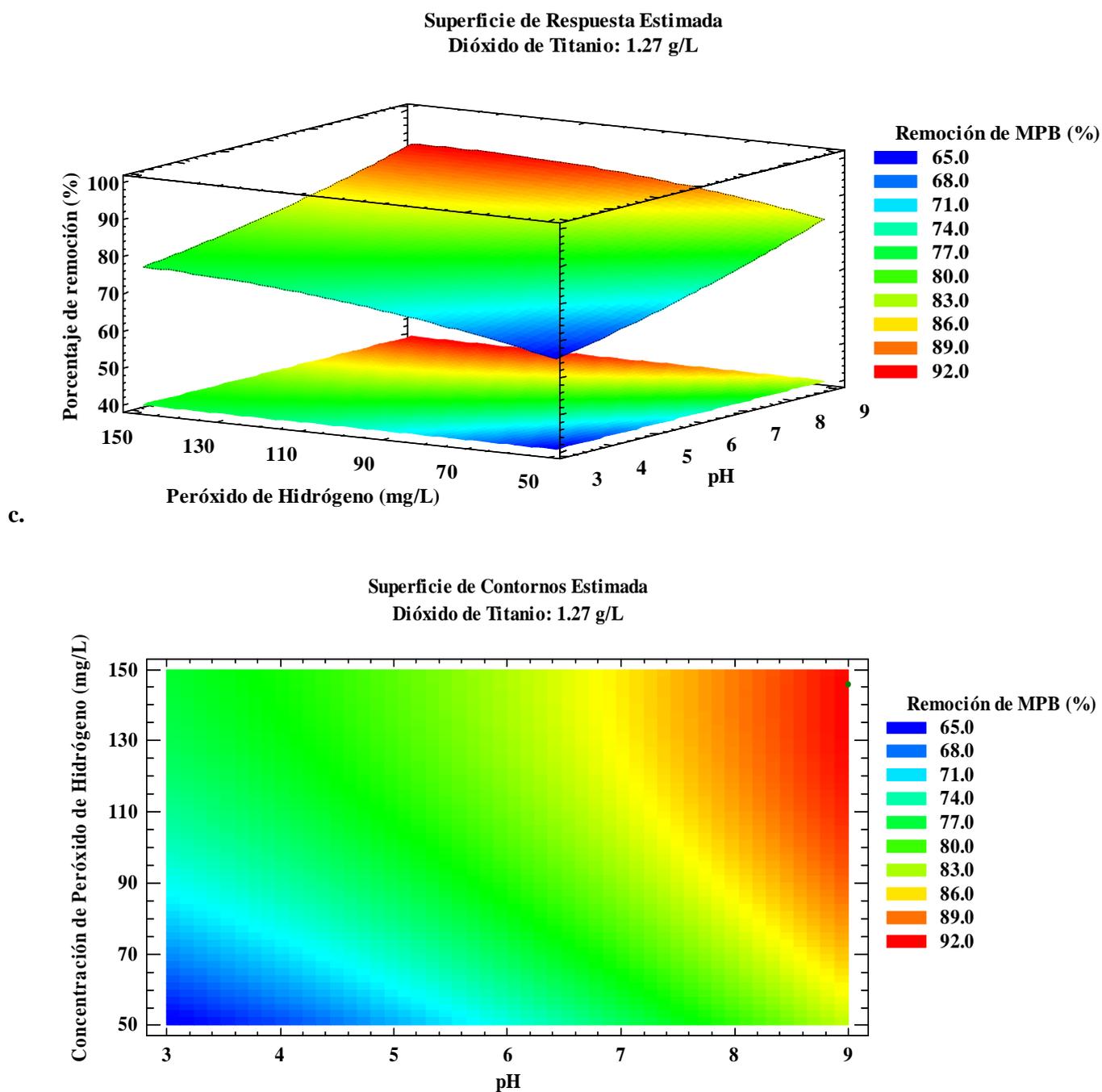
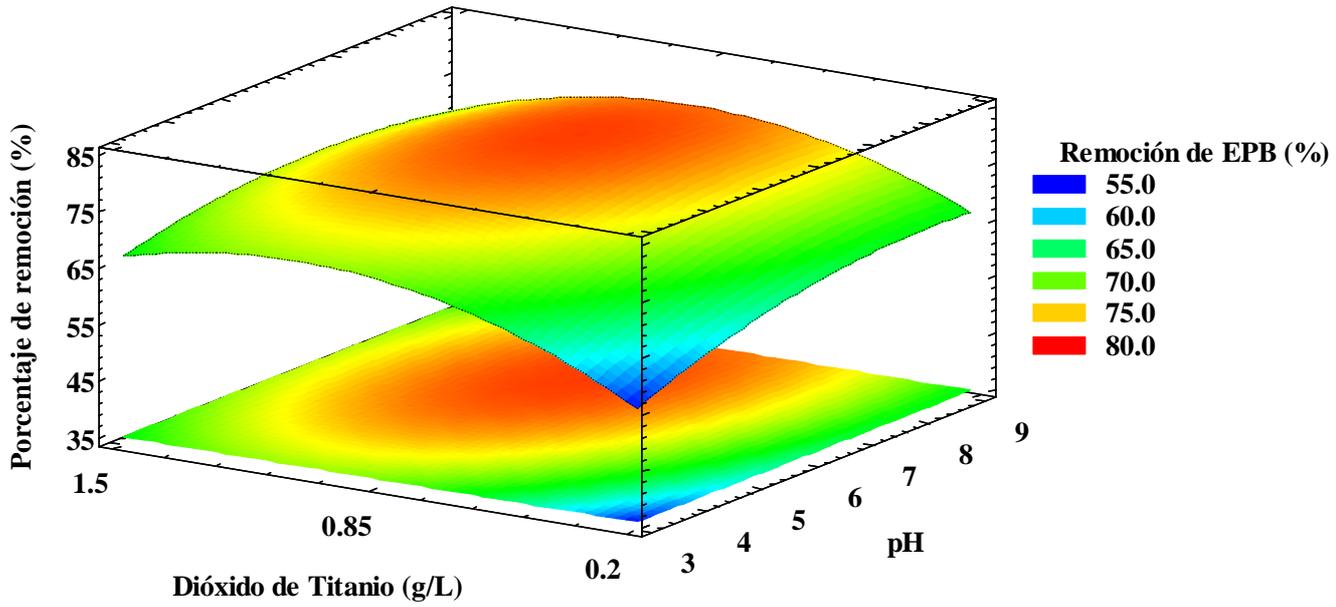


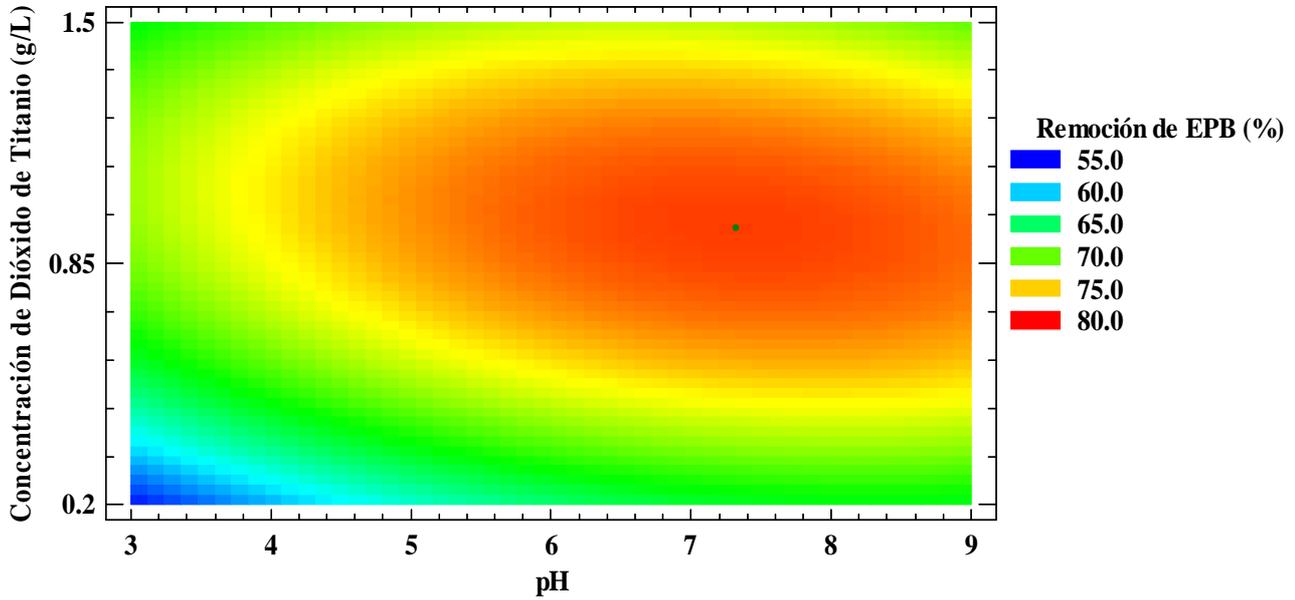
Figura 73 Superficie de respuesta y superficie de contorno estimadas para la degradación de MPB empleando fotocatalisis heterogénea: a. Bajo concentración de H_2O_2 constante, b. Bajo pH constante y c. Bajo concentración de TiO_2 constante (concentración inicial de contaminante: 1.0 mg L^{-1} , temperatura: $35 \pm 2^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2} , tiempo de reacción: 30 minutos).

Superficie de Respuesta Estimada
Peróxido de Hidrógeno: 120.73 mg/L

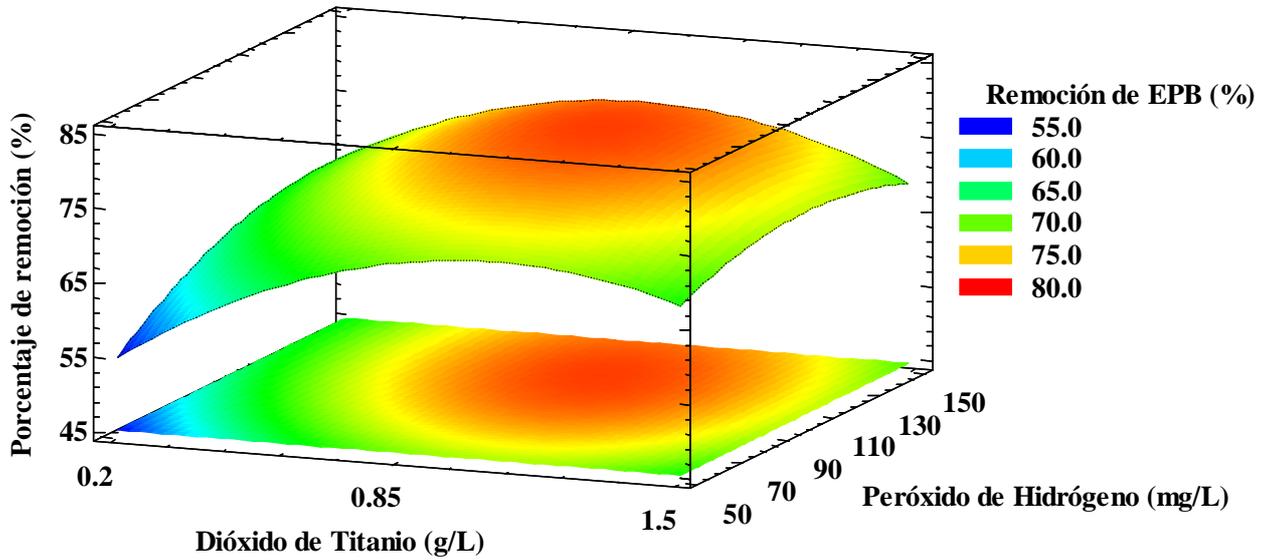


a.

Superficie de Contornos Estimada
Peróxido de Hidrógeno: 120.73 mg/L

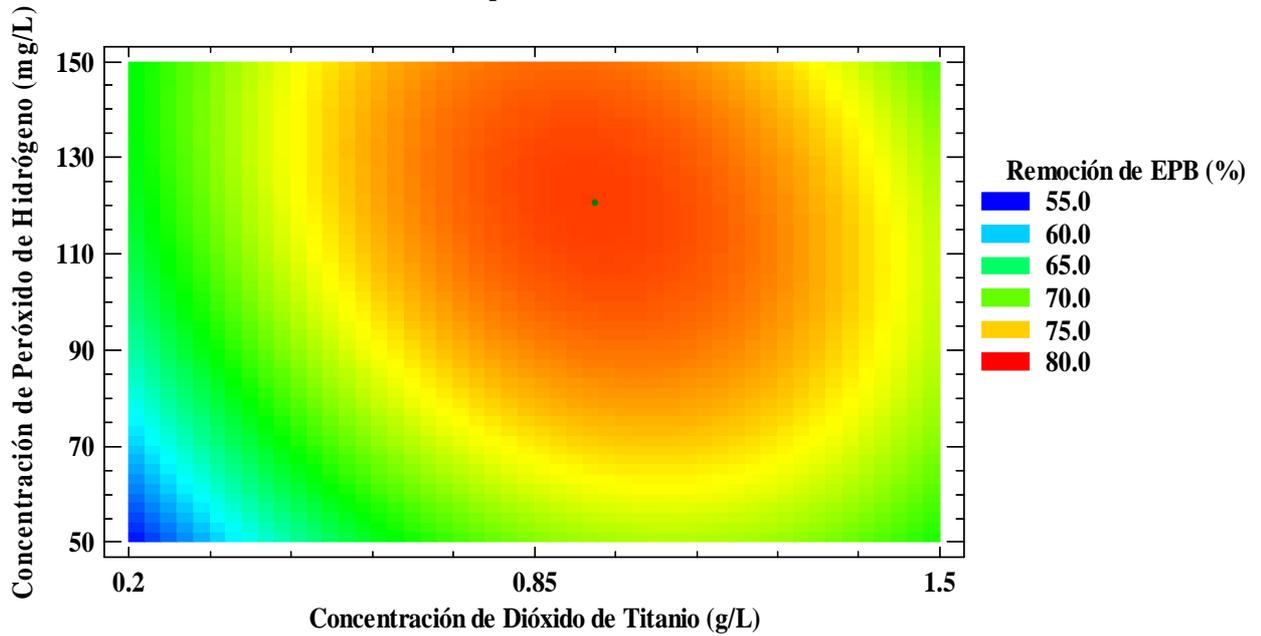


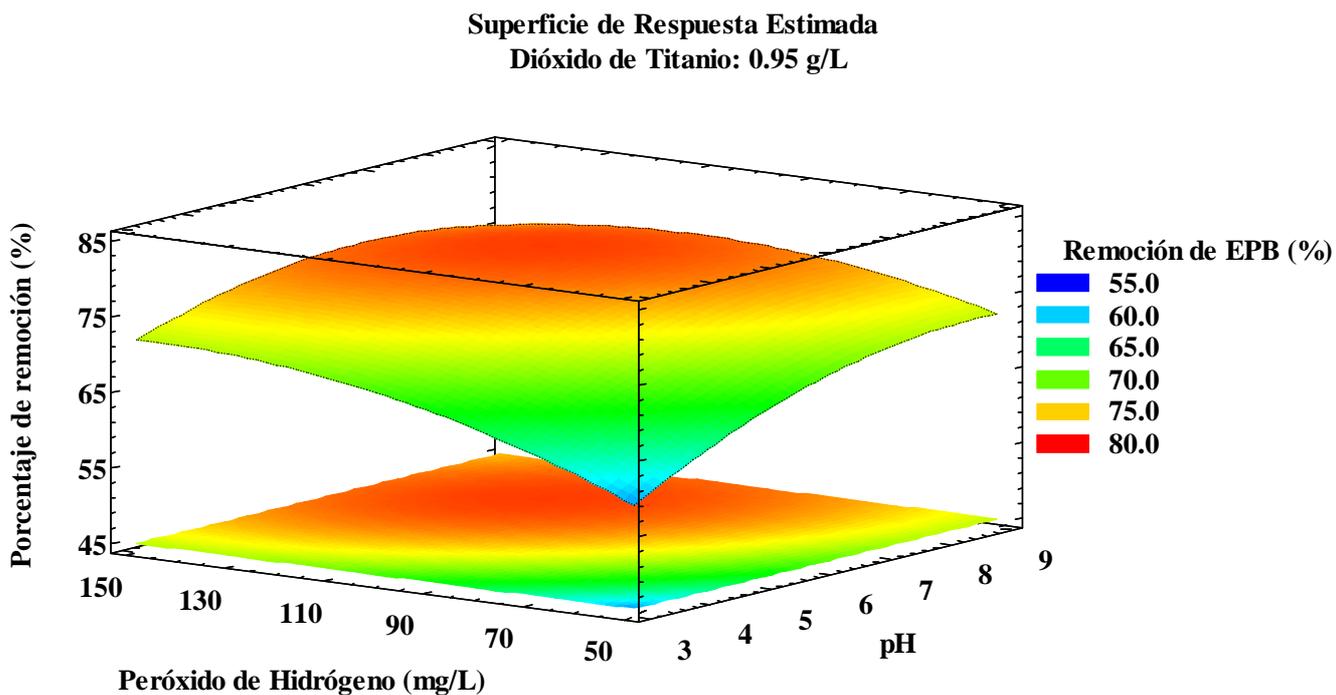
Superficie de Respuesta Estimada
pH: 7.31



b.

Superficie de Contornos Estimada
pH: 7.31





c.

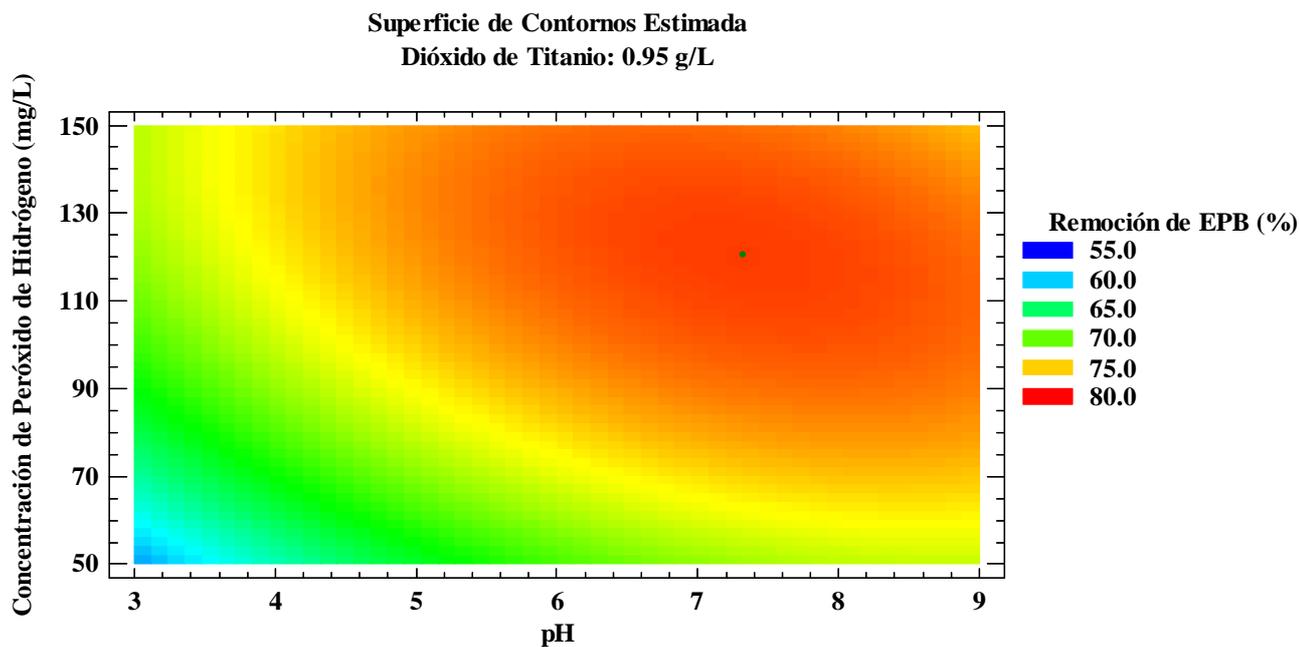


Figura 74 Superficie de respuesta estimada y superficie de contorno estimadas para la degradación de EPB empleando fotocatalisis heterogénea: a. Bajo concentración de H_2O_2 constante, b. Bajo pH constante y c. Bajo concentración de TiO_2 constante (concentración inicial de contaminante: 1.0 mg L^{-1} , temperatura: $35 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2} , tiempo de reacción: 30 minutos).

Diagrama de Pareto para la remoción de MPB

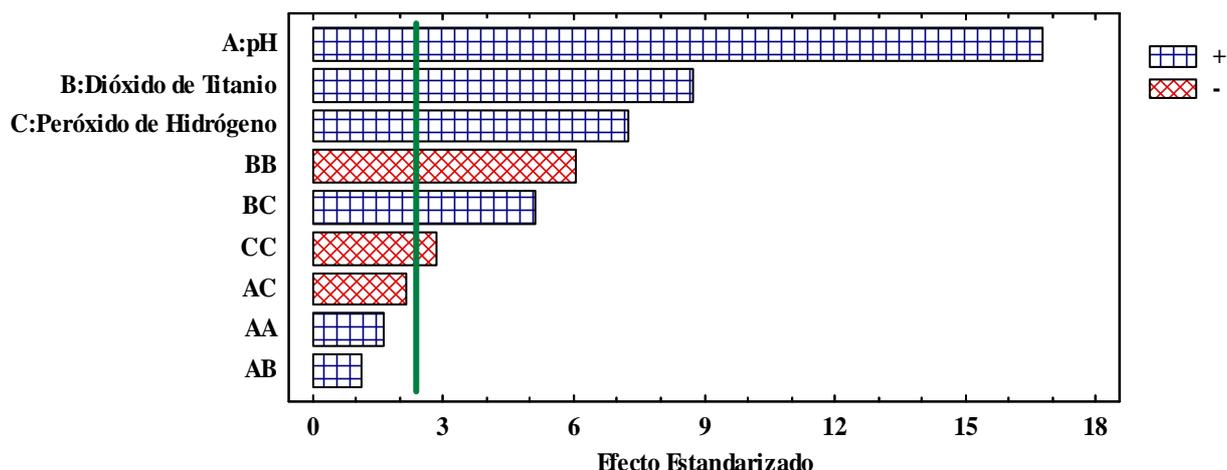


Figura 75 Diagrama de Pareto para la degradación de MPB empleando fotocatalisis heterogénea (concentración inicial de contaminante: 1.0 mg L^{-1} , temperatura: $35 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2} , tiempo de reacción: 30 minutos).

Diagrama de Pareto para la remoción de EPB

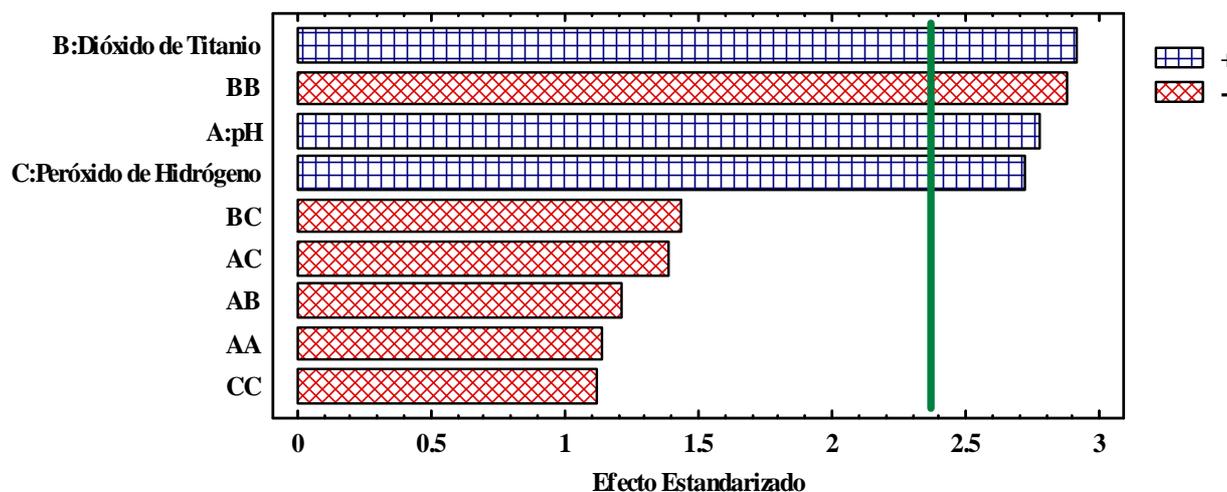


Figura 76 Diagrama de Pareto para la degradación de EPB empleando fotocatalisis heterogénea (concentración inicial de contaminante: 1.0 mg L^{-1} , temperatura: $35 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2} , tiempo de reacción: 30 minutos).

El análisis de las superficies de respuesta y los resultados experimentales condujo a la obtención de un modelo polinómico que relaciona al factor de respuesta con aquellos parámetros e interacciones significativas. En este sentido, gracias a un análisis de regresión múltiple fueron halladas las ecuaciones polinómicas 36 y 37.

Degradación de MPB (%) =

$$41.43 + 2.70 \text{ pH} + 18.70[\text{TiO}_2] + 0.17[\text{H}_2\text{O}_2] - 12.16[\text{TiO}_2]^2 + 0.08[\text{TiO}_2][\text{H}_2\text{O}_2] - 9.0 \times 10^{-4}[\text{H}_2\text{O}_2]^2 \quad (36)$$

Degradación de EPB (%) =

$$27.55 + 1.53 \text{ pH} + 59.30[\text{TiO}_2] + 0.09[\text{H}_2\text{O}_2] - 30.53[\text{TiO}_2]^2 \quad (37)$$

Donde, $[\text{TiO}_2]$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]$ corresponden a las concentraciones iniciales de dióxido de titanio (g L^{-1}) y de peróxido de hidrógeno (mg L^{-1}) respectivamente.

Los coeficientes de cada variable e interacción en las expresiones matemáticas indican la significancia positiva o negativa de su respectivo efecto sobre la degradación de los sustratos. De esta forma, el coeficiente negativo del valor cuadrático de la concentración de catalizador en ambas ecuaciones confirma que la concentración óptima de este factor es un valor intermedio dentro del rango evaluado (alrededor de 1.0 g L^{-1}), esto significa que valores muy altos o muy bajos de dosis inicial de TiO_2 generan un efecto inhibitorio en el porcentaje total de degradación de MPB y EPB. Así mismo, en cuanto a la concentración inicial de H_2O_2 , tanto el diagrama de Pareto como la ecuación 35 (interacción $[\text{H}_2\text{O}_2]^2$), indican que en la remoción de MPB la concentración óptima de este reactivo también corresponde a un valor intermedio, lo cual es consistente con el correspondiente gráfico de efectos principales.

Adicionalmente, el coeficiente positivo de la interacción $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$, en el modelo obtenido para la eliminación de MPB y el gráfico de Pareto asociado, representa un efecto sinérgico entre los factores, lo cual implica que un incremento en la concentración de ambos reactivos promueve un aumento en la degradación del parabeno bajo las condiciones de fotocatalisis evaluadas.

Finalmente, las Figuras 77 y 78 representan la relación entre los resultados experimentales y aquellos calculados por cada modelo. Los coeficientes de determinación R^2 fueron 97.08 % y 89.25 % para la degradación de MPB y EPB empleando fotocatalisis heterogénea respectivamente, lo cual indica, que efectivamente, las ecuaciones obtenidas se ajustan adecuadamente a cada diseño experimental.

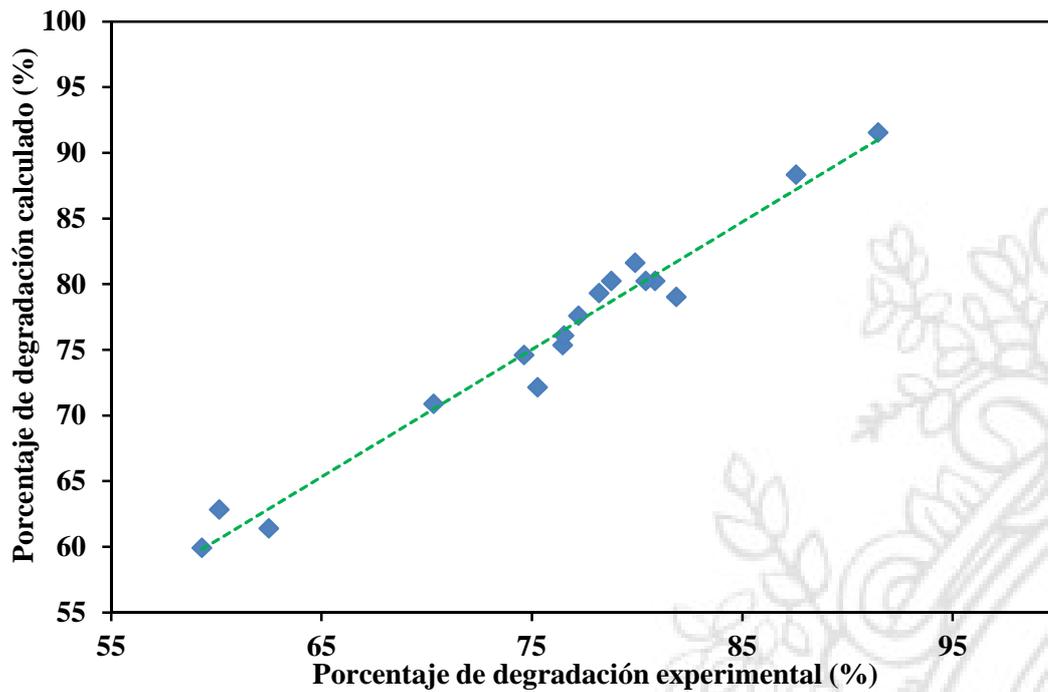


Figura 77 Relación entre los resultados experimentales y aquellos calculados con el modelo polinómico para la remoción de MPB empleando fotocatalisis heterogénea.

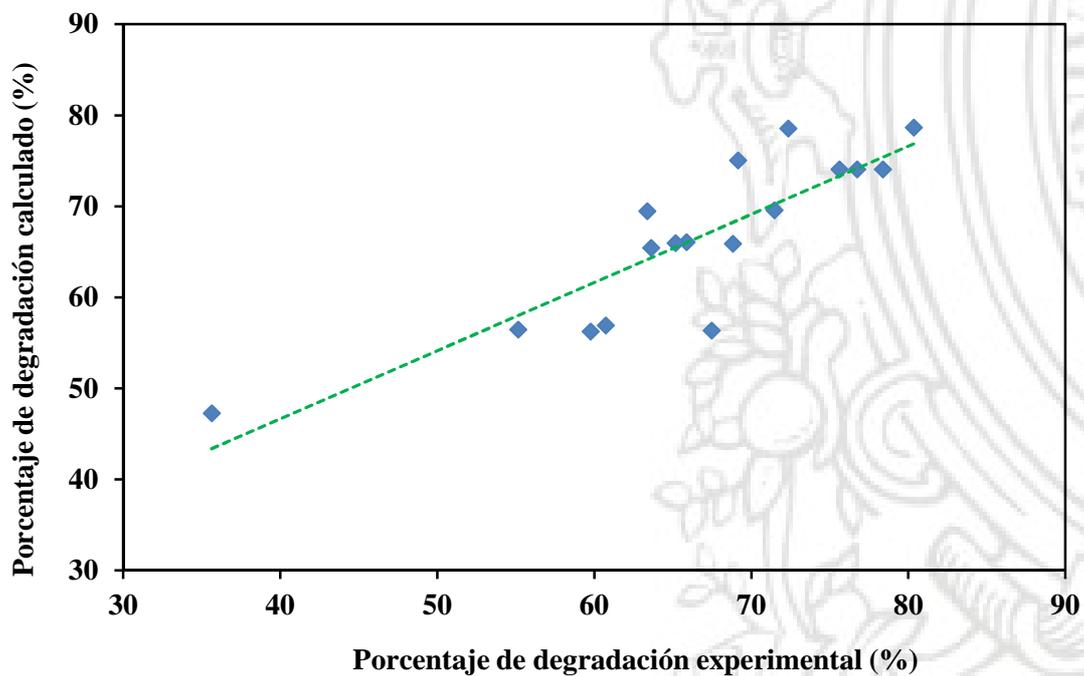


Figura 78 Relación entre los resultados experimentales y aquellos calculados con el modelo polinómico para la remoción de EPB empleando fotocatalisis heterogénea.

Teniendo en cuenta lo expuesto, la Tabla 27 presenta las condiciones que favorecen una máxima remoción de cada parabeno, bajo las condiciones evaluadas.

Tabla 27 Nivel óptimo de cada factor para la remoción de PB empleando fotocátalisis heterogénea.

Compuesto	Factor	Valor óptimo
Metilparabeno	pH	9.0
	Concentración TiO_2 (g L^{-1})	1.3
	Concentración H_2O_2 (mg L^{-1})	145.8
Etilparabeno	pH	7.3
	Concentración TiO_2 (g L^{-1})	0.95
	Concentración H_2O_2 (mg L^{-1})	120.7

5.1.5. Degradación de PB empleando condiciones óptimas

Una vez definidas las condiciones, bajo el rango de estudio, que propician porcentajes más altos de remoción de cada parabeno fueron llevados a cabo diferentes ensayos experimentales con el fin de esclarecer cada proceso. Las Figuras 79 y 80 corresponden a los resultados obtenidos para cada sistema de tratamiento, a partir de éstos, se puede apreciar que en el caso de la foto-degradación de metilparabeno (Figura 79), el sistema $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{luz}$ (condiciones óptimas) permite una degradación casi completa del analito en 90 minutos de reacción, mientras que empleando el proceso TiO_2/luz (fotocátalisis tradicional) se logra aproximadamente un 97 % de eliminación del sustrato luego de 300 minutos de tratamiento, lo cual pone en evidencia el efecto positivo que ejerce la presencia de peróxido de hidrógeno en el proceso fotocatalítico, probablemente debido al hecho de que éste evita la recombinación del par e^-h^+ gracias a su capacidad de aceptar electrones, y por lo tanto promovería una mayor generación de radicales libres OH^\bullet .

Por otro lado, los experimentos de adsorción y fotólisis a pH óptimo (9), indicaron que el MPB es estable a la acción de la radiación lumínica y que su adsorción sobre la superficie del catalizador es mínima (< 5 %) debido principalmente a la repulsión electrostática generada por la polaridad de la superficie del sólido (polaridad negativa, $\text{pH} > \text{pzc}$) y la carga del compuesto (carga negativa ya que $\text{pH} > \text{pK}_a$ del MPB), lo cual es consistente con lo reportado por Lin et al. (2009) [84] y Velegraki et al. (2015) [135], quienes evaluaron la degradación de este contaminante empleando sistemas de fotocátalisis heterogénea.

Adicionalmente, los resultados de los tratamientos oxidación con H_2O_2 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{luz}$ e hidrólisis a pH 9 indican que bajo dichas condiciones la remoción del analito es baja, por lo que la combinación

TiO₂/H₂O₂/Luz sería la principal responsable de la degradación del compuesto, debido a la generación de diferentes especies oxidantes incluyendo al radical hidroxilo.

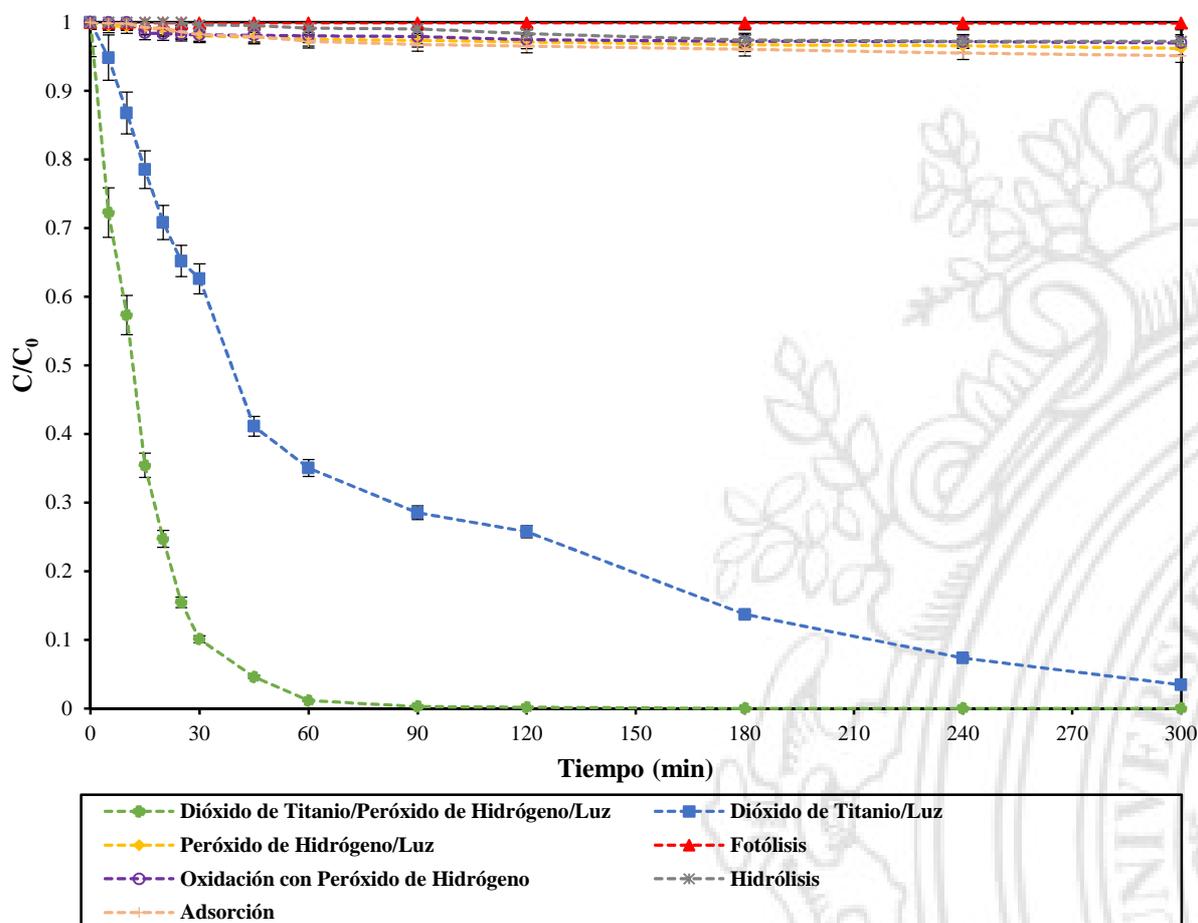


Figura 79 Remoción de MPB bajo condiciones óptimas empleando fotocatalisis heterogénea (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L⁻¹, TiO₂: 1.3 g L⁻¹, H₂O₂: 145.8 mg L⁻¹, pH: 9.0, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m⁻²).

Por su parte para el EPB, la Figura 80 indica que bajo el sistema de fotocatalisis heterogénea con la presencia de TiO₂ y H₂O₂ el compuesto fue removido en su totalidad luego de 180 minutos de tratamiento, mientras que bajo la forma tradicional con dióxido de titanio y radiación lumínica luego de 300 minutos de reacción se obtuvo un 91 % lo cual es muestra del efecto positivo que genera la presencia de H₂O₂ en el sistema.

Por otro lado, bajo los tratamientos adsorción, fotólisis, hidrólisis a pH 7.31, oxidación con H₂O₂ y H₂O₂/luz, no se obtuvo más del 5 % de eliminación del analito, lo cual indica que al igual que en el caso del MPB, la acción conjunta TiO₂/H₂O₂/luz es la principal responsable de la degradación del compuesto.

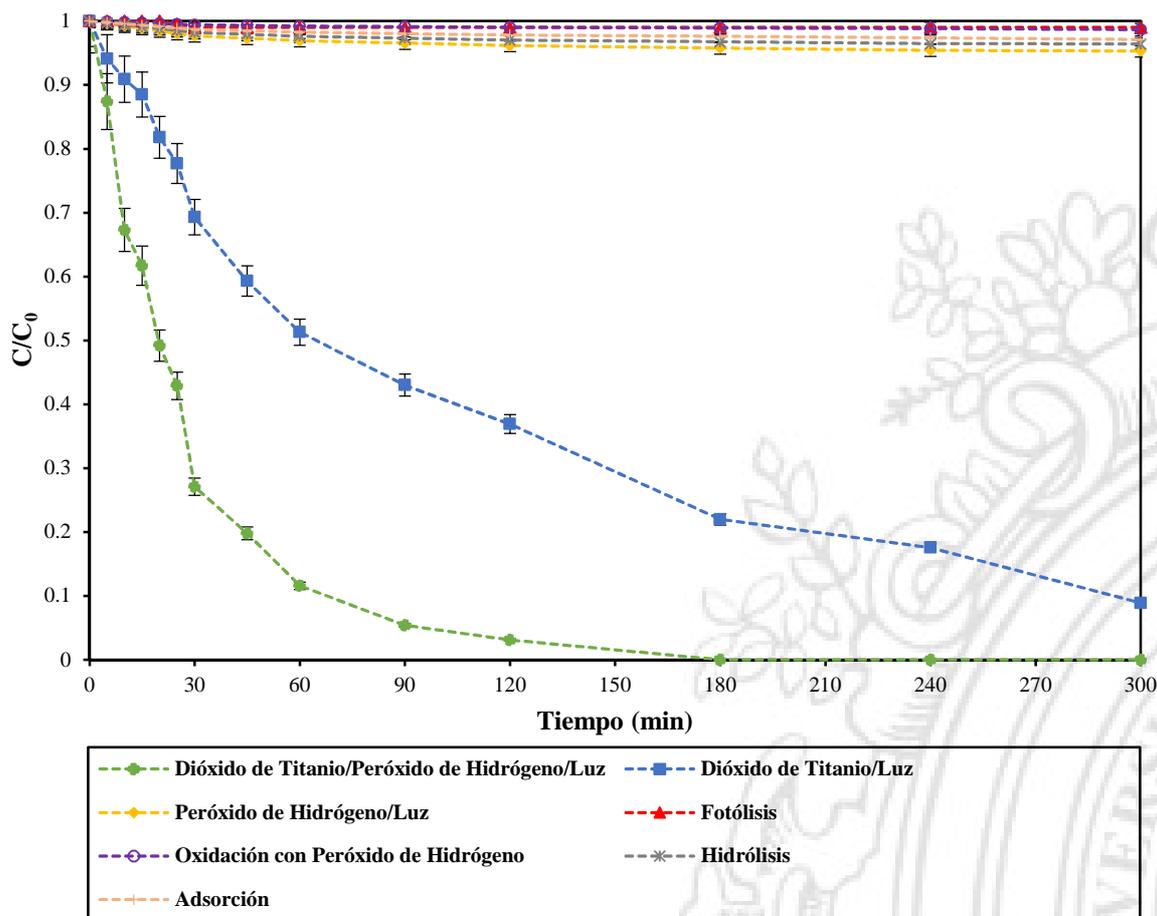


Figura 80 Remoción de EPB bajo condiciones óptimas empleando fotocatalisis heterogénea (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L^{-1} , TiO_2 : 0.95 g L^{-1} , H_2O_2 : 120.7 mg L^{-1} , pH: 7.31, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

Adicionalmente, la baja adsorción de MPB y EPB sobre la superficie del catalizador sugiere que el ataque de los radicales hidroxilo es la principal vía de degradación de estos contaminantes. En este sentido, dado que la oxidación de la materia orgánica en sistemas de fotocatalisis heterogénea puede darse a través de los radicales generados, como de los huecos (h^+) formados tras la excitación de los electrones en la superficie del sólido (ecuaciones 16 y 17), se llevaron a cabo pruebas adicionales que permitieran discernir el papel de las especies $\text{OH}\cdot$ y h^+ en la eliminación de cada sustrato. En este sentido se realizaron ensayos bajo la presencia de isopropanol (scavenger de radicales $\text{OH}\cdot$) y empleando acetonitrilo como solvente ya que en sistemas acuosos las moléculas de H_2O son propensas a oxidación por los huecos fotogenerados formando $\text{OH}\cdot$ (ecuación 14), por lo que llevar a cabo la remoción de un compuesto en un medio orgánico permitiría aclarar el rol de los h^+ en el proceso [98,109,123]. Teniendo en cuenta lo anterior, las Figuras 81 y 82 permiten observar que en efecto la presencia de isopropanol (concentración inicial 100 mg L^{-1}), disminuyó notablemente el porcentaje de remoción de cada PB, lo cual sería producto de la reducción de los radicales libre hidroxilo disponibles para reaccionar con los sustratos, debido al efecto scavenger ocasionado por la presencia

del alcohol. Asimismo, en los experimentos realizados usando acetonitrilo como solvente se obtuvieron porcentajes de degradación de MPB y EPB de aproximadamente 6 y 4 % respectivamente, lo cual implica que la participación de los huecos en la oxidación de los contaminantes es considerablemente baja, sugiriendo que la remoción de los analitos empleando el proceso fotocatalítico $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{luz}$ es debida principalmente al ataque del radical $\text{OH}\cdot$ sobre las moléculas de éstos.

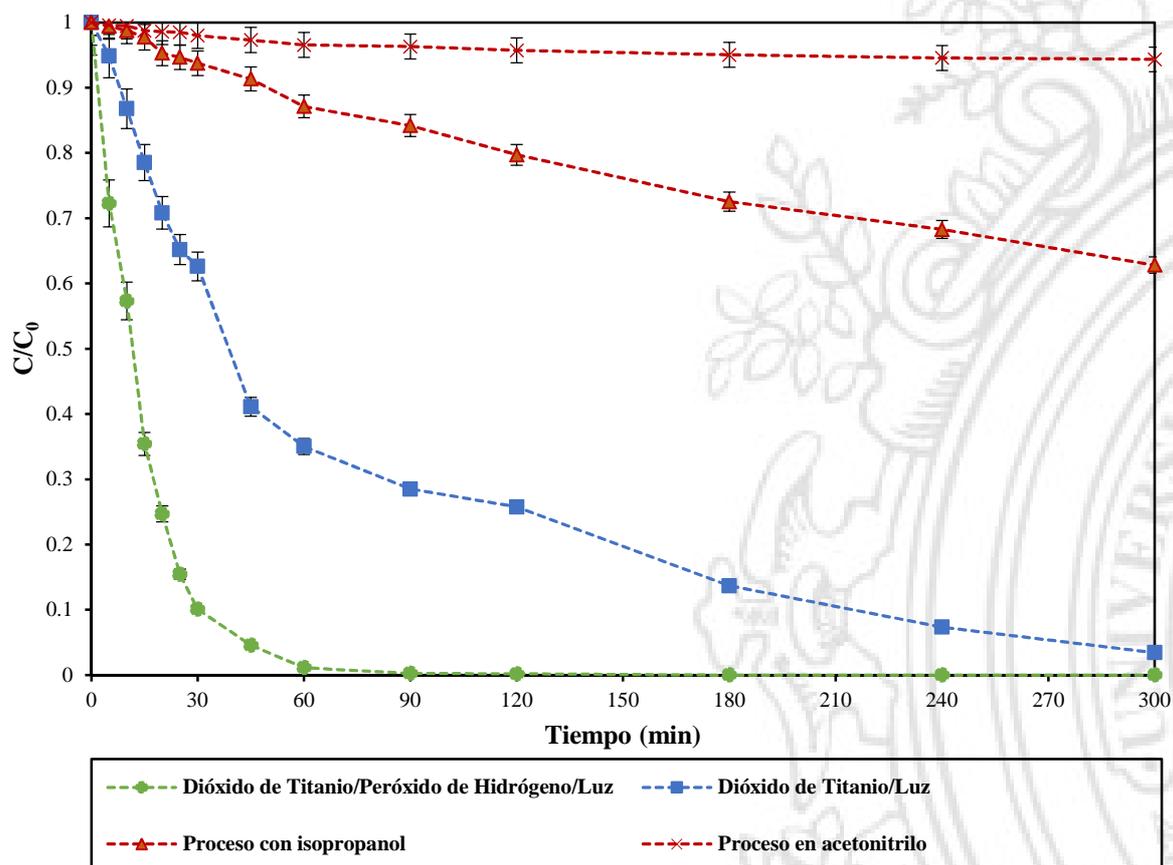


Figura 81 Remoción de MPB bajo la presencia de isopropanol y acetonitrilo (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L^{-1} , TiO_2 : 1.3 g L^{-1} , H_2O_2 : 145.8 mg L^{-1} , pH: 9.0, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

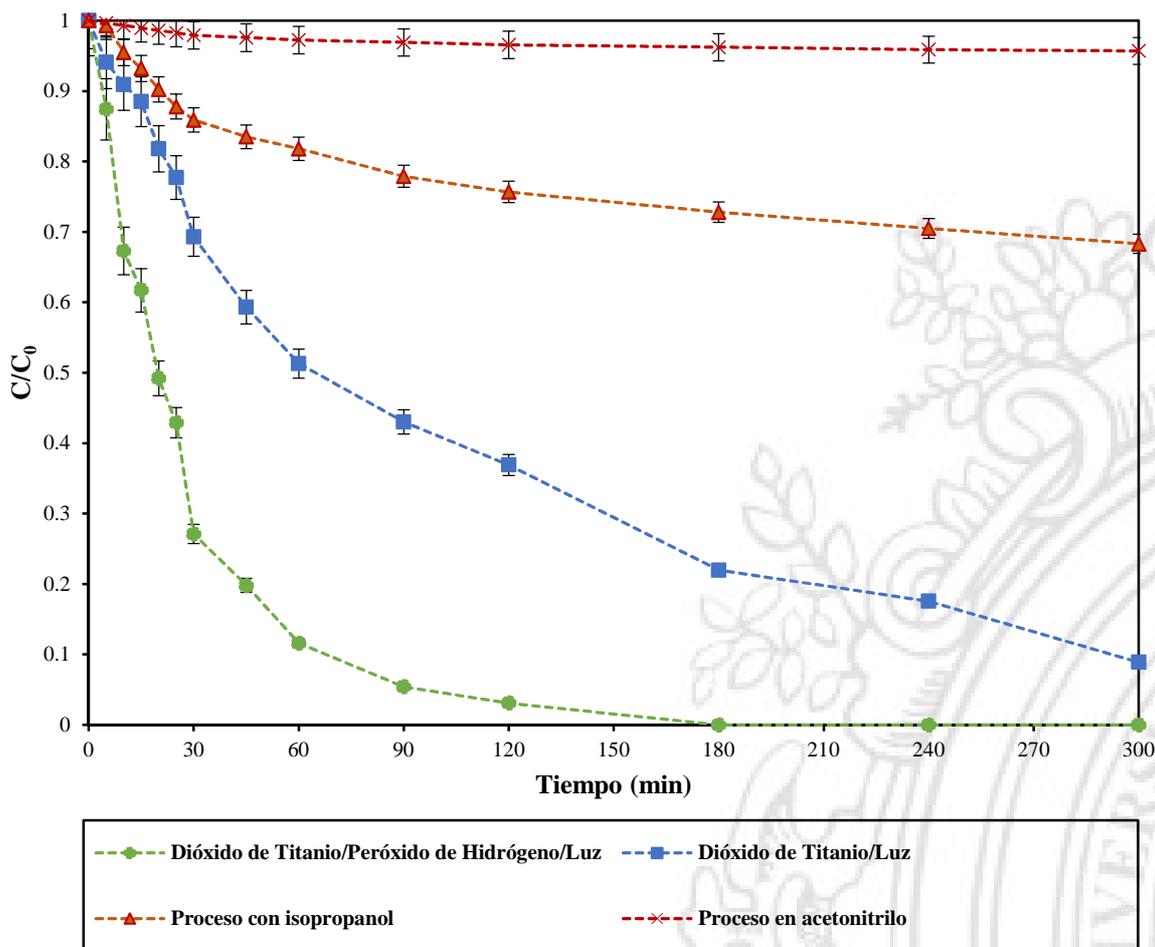


Figura 82 Remoción de EPB bajo la presencia de isopropanol y acetonitrilo (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L^{-1} , TiO_2 : 0.95 g L^{-1} , H_2O_2 : 120.7 mg L^{-1} , pH: 7.3, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

5.1.6. Estudio de los efectos sinérgicos

Los efectos sinérgicos en la degradación de MPB y EPB empleando fotocatalisis heterogénea fueron evaluados teniendo en cuenta la ecuación 38, en la cual se consideran los porcentajes de eliminación de cada sustrato empleando el sistema $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{luz}$ y los resultados individuales de los procesos TiO_2/luz y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{luz}$. De esta manera, la Figura 83 presenta los porcentajes de remoción de cada PB empleando dichos sistemas, tomando como referencia para el MPB un tiempo de reacción de 90 minutos y para el EPB de 120 minutos. Los valores de sinergia (Si) obtenidos fueron 1.35 y 1.45 para la foto-degradación de metilparabeno y etilparabeno, respectivamente, lo cual indica, que la acción conjunta de los tres factores favorece notablemente el proceso de remoción de cada analito, en este caso para el MPB se incrementa su degradación en un 35 % respecto al valor aditivo de cada sistema (TiO_2/luz y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{luz}$) mientras que para el EBP se hace en un 45 %.

$$Si = \frac{\text{Porcentaje del sustrato eliminado por TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Luz}}{\text{Porcentaje del sustrato eliminado por TiO}_2/\text{Luz} + \text{Porcentaje del sustrato eliminado por H}_2\text{O}_2/\text{Luz}} \quad (38)$$

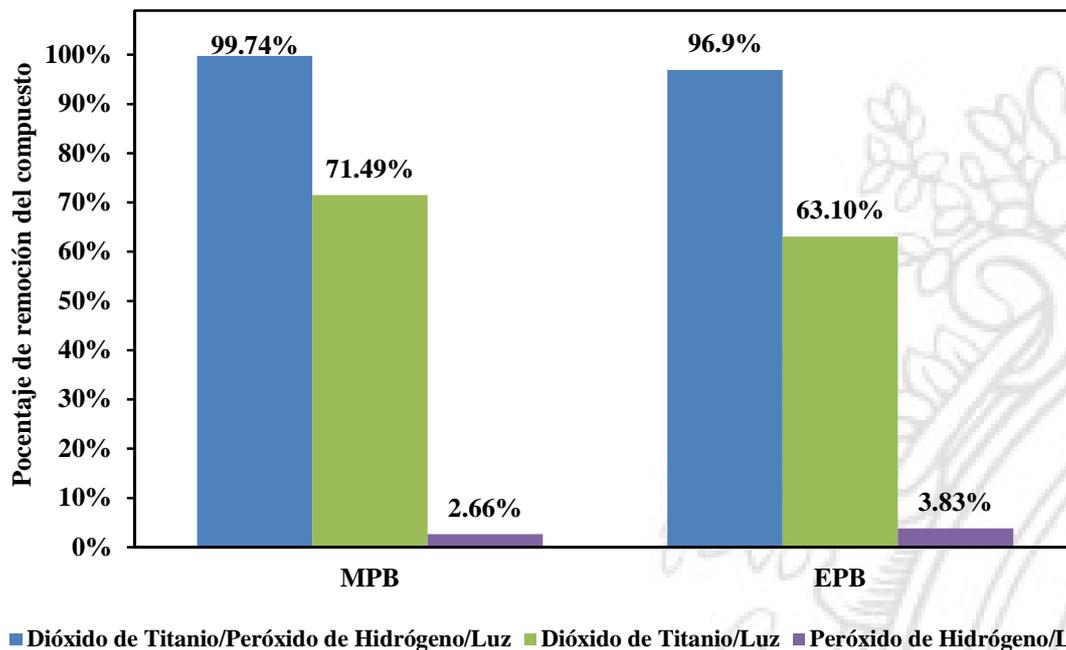


Figura 83 Porcentajes de remoción de MPB y EPB empleando TiO₂/H₂O₂/Luz, TiO₂/Luz y H₂O₂/Luz.

5.1.7. Efecto de la concentración inicial del sustrato / Cinética de reacción

El efecto de la concentración inicial del sustrato en el proceso fotocatalítico fue evaluado variando dicho parámetro en el rango 0.5-4.0 mg L⁻¹. Todos los ensayos fueron realizados tomando como referencia las condiciones óptimas establecidas para cada compuesto y los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 84 y 85. En general, ambos gráficos indican que sin importar la concentración inicial, más del 90 % del MPB y del 80 % del EPB fue removido luego de 120 minutos de tratamiento. Usualmente, los procesos degradativos empleando fotocatalisis heterogénea pueden ser descritos bajo el modelo cinético propuesto por Langmuir–Hinshelwood (LH), en el cual la velocidad de reacción varía proporcionalmente con la fracción o espacio de superficie de cobertura en el proceso (θ), tal como lo indica la ecuación 39 [27,136].

$$r_0 = -\frac{dC}{dt} = k_{LH}\theta = k_{LH} \left(\frac{K_{LH}C_{eq}}{1+K_{LH}C_{eq}} \right) \Leftrightarrow \frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_{LH} K_{LH} C_{eq}} + \frac{1}{k_{LH}} \quad (39)$$

Donde r_0 corresponde a la velocidad inicial de reacción, C_{eq} es la concentración del analito en el equilibrio, K_{LH} es la constante de adsorción del compuesto sobre la superficie del catalizador y k_{LH} es la constante de velocidad de reacción intrínseca. De esta manera, calculando r_0 a partir de los datos suministrados por las figuras 84 y 85 para el primer minuto de reacción y tomando $C_{eq} \approx C_0$

(concentración inicial) dado que el porcentaje de contaminante adsorbido por el TiO_2 es bajo ($< 5\%$), la Figura 86 indica que los resultados experimentales se ajustan adecuadamente al modelo L-H descrito (R^2 de 0.9873 y 0.9770 para la remoción de MPB y EPB, respectivamente). Asimismo, a partir del valor de la ordenada en el origen y la pendiente de la respectiva función lineal obtenida para cada caso, la Tabla 28 presenta los respectivos valores de cada constante involucrada en el modelo propuesto.

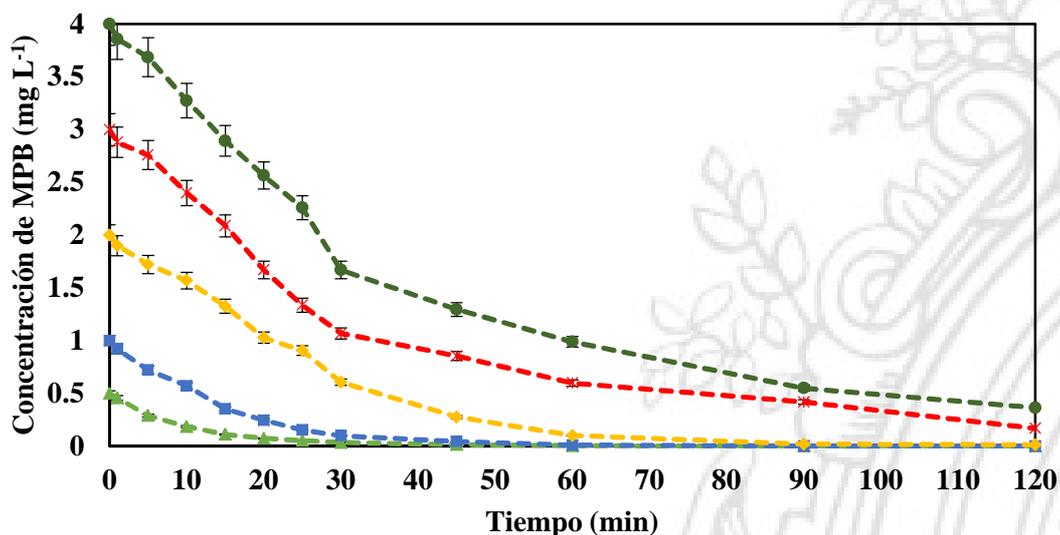


Figura 84 Efecto de la concentración inicial del contaminante en la degradación de MPB empleando fotocatalisis heterogénea (TiO_2 : 1.3 g L^{-1} , H_2O_2 : 145.8 mg L^{-1} , pH: 9.0, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

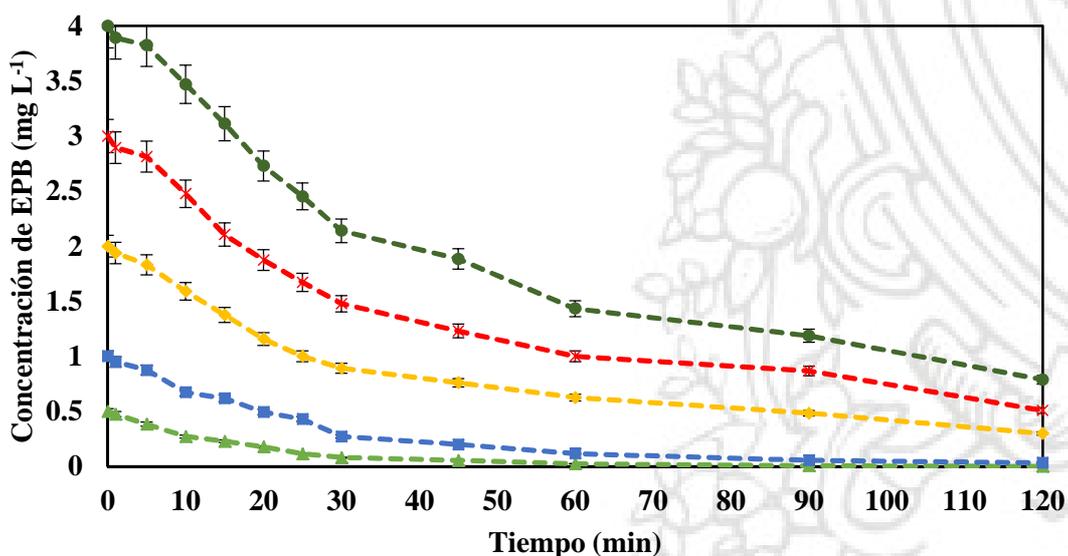
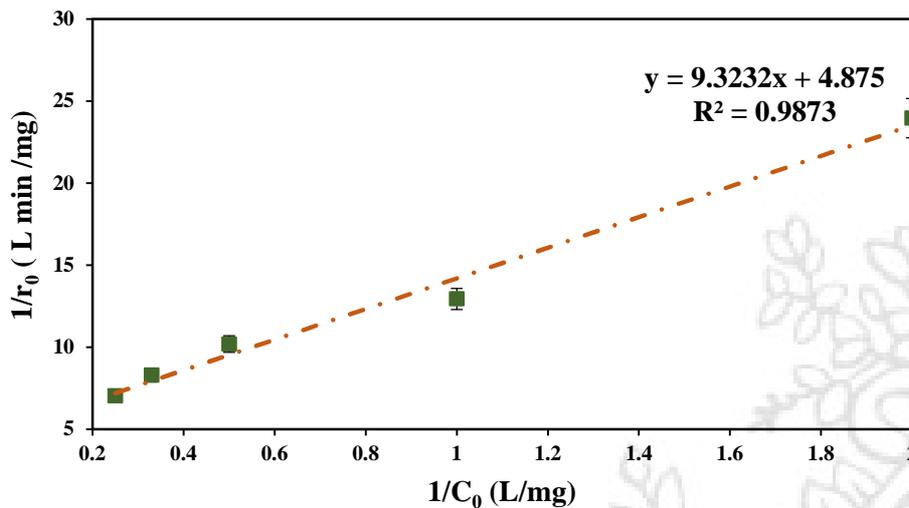
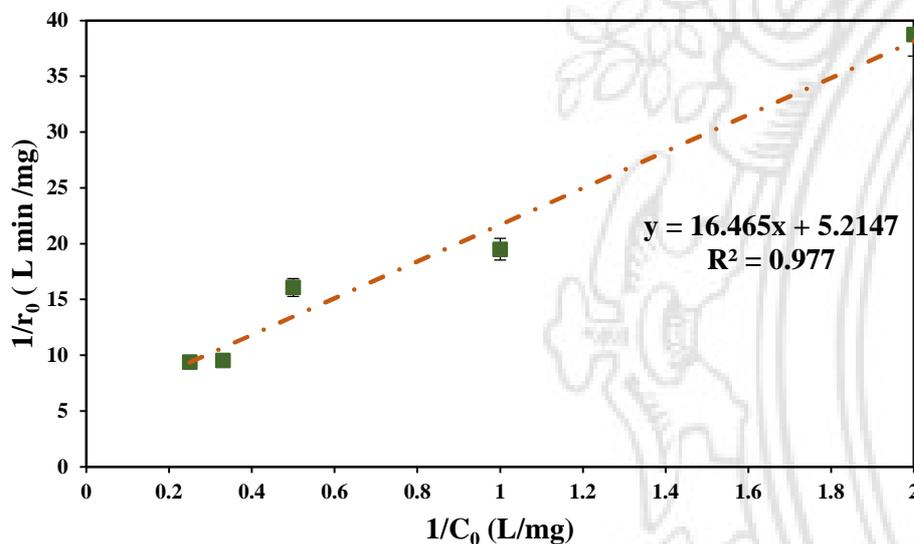


Figura 85 Efecto de la concentración inicial del contaminante en la degradación de EPB empleando fotocatalisis heterogénea (TiO_2 : 0.95 g L^{-1} , H_2O_2 : 120.8 mg L^{-1} , pH: 7.3, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).



a.



b.

Figura 86 Relación entre $1/C_0$ y $1/r_0$ en la degradación de PB empleando fotocatalisis heterogénea: a. Remoción de MPB (TiO_2 : 1.3 g L^{-1} , H_2O_2 : 145.8 mg L^{-1} , pH: 9.0, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}) y b. Remoción de EPB (TiO_2 : 0.95 g L^{-1} , H_2O_2 : 120.7 mg L^{-1} , pH: 7.3, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

Tabla 28 Constantes del modelo Langmuir-Hinshelwood para la degradación de MPB y EPB empleando fotocatalisis heterogénea.

Compuesto	$K_{LH} (\text{L mg}^{-1})$	$k_{LH} (\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1})$
Metilparabeno	0.5229	0.2051
Etilparabeno	0.3167	0.1918

Por otro lado, como ha sido mencionado previamente, en los procesos de fotocatalisis heterogénea, la capacidad del semiconductor para oxidar compuestos orgánicos se debe en parte a la generación de pares electrón-hueco sobre su superficie y la posterior generación de radicales libres hidroxilo, los cuales se consideran como la principal especie oxidante no sólo en la superficie del catalizador, sino también en el seno de la solución. En este sentido, algunos autores han expuesto que el modelo LH y las constantes cinéticas asociadas deben ser vistas con cautela, ya que éstas no tienen en cuenta todos los posibles mecanismos de reacción que pueden darse en el sistema fotocatalítico [136]. Así, una variación a dicha expresión considera que cuando el porcentaje de adsorción sobre la superficie del catalizador y/o la concentración del sustrato es pequeña, la ecuación 39 puede reducirse a un modelo cinético de pseudo-primer orden como lo indica la ecuación 40 [27,136].

$$-\frac{dC}{dt} = k_{LH} \left(\frac{K_{LH}C_{eq}}{1+K_{LH}C_{eq}} \right) \approx k_{LH}K_{LH}C_{eq} \Leftrightarrow \ln \frac{C_0}{C} = k_{LH}K_{LH} t \Leftrightarrow \ln \frac{C_0}{C} = k_{aparente} t \quad \therefore k_{aparente} = k_{LH}K_{LH} \quad (40)$$

Siendo $k_{aparente}$ la constante de reacción.

De esta forma, las Figuras 87 y 88 presentan la relación entre $\ln(C_0/C)$ y tiempo para la degradación de cada parabenol a diferentes concentraciones iniciales. Dichos gráficos permiten apreciar que los datos experimentales se ajustan óptimamente a la ecuación 39, con coeficientes de correlación entre 0.9614 y 0.9953. De esta manera, la pendiente de la recta correspondería a la constante de velocidad de reacción de pseudo-primer orden. No obstante, a pesar del buen ajuste del modelo planteado con los resultados, la Figura 89 indica que el valor de $k_{aparente}$ no es independiente de la concentración inicial del sustrato, notándose tanto para la eliminación de MPB como de EPB, una disminución en su valor a medida que se incrementa C_0 . Resultados similares fueron reportados por Dimitrakopoulou et al. [136] en el estudio de la degradación de amoxicilina empleando fotocatalisis heterogénea con TiO_2 . Esta situación se debe probablemente al hecho de que cuando la concentración inicial del contaminante aumenta, la cantidad de radicales hidroxilo generados sería igual en todos los casos para todas las moléculas del sustrato, es decir, los radicales hidroxilo se convertirían en el reactivo limitante y una cinética de orden inferior tendría lugar [124]. Por ejemplo, si la cinética fuese de orden cero con respecto a la concentración del PB, la conversión ($X \therefore C_0-C/C_0$) decrecería proporcionalmente con el incremento de la concentración del sustrato como lo indica la ecuación 41. De esta forma la Tabla 29 presenta el valor de X para cada compuesto a las diferentes concentraciones iniciales evaluadas y un tiempo de reacción de 30 minutos. En este sentido, los resultados permiten observar que para concentraciones en el intervalo $0.5-4 \text{ mg L}^{-1}$, la disminución en la conversión de MPB y EPB es menor que el correspondiente aumento de la concentración inicial del sustrato, lo que implicaría que la degradación de los analitos empleando fotocatalisis heterogénea presenta una cinética entre orden cero y primer orden, en el intervalo de C_0 evaluado.

$$-\frac{dC}{dt} = k_{\text{aparente}} \Leftrightarrow C_0 - C = k_{\text{aparente}} t \Leftrightarrow X = \frac{k_{\text{aparente}} t}{C_0} \quad (41)$$

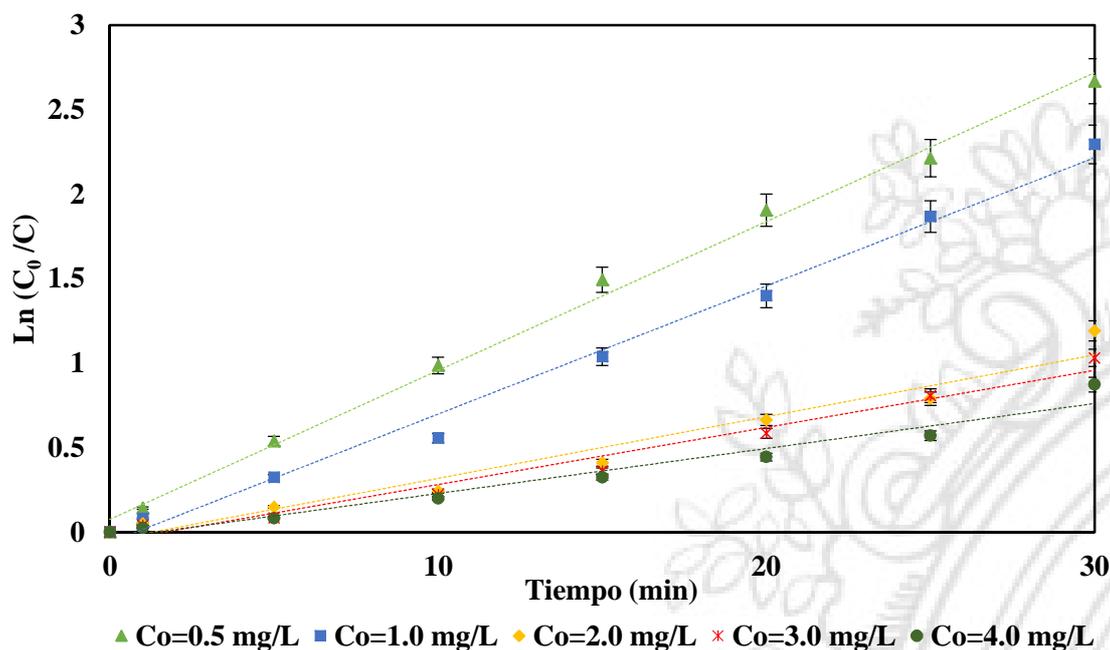


Figura 87 Relación entre $\ln(C_0/C)$ y tiempo en la degradación de MPB empleando fotocatalisis heterogénea (TiO_2 : 1.3 g L^{-1} , H_2O_2 : 145.8 mg L^{-1} , pH: 9.0, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

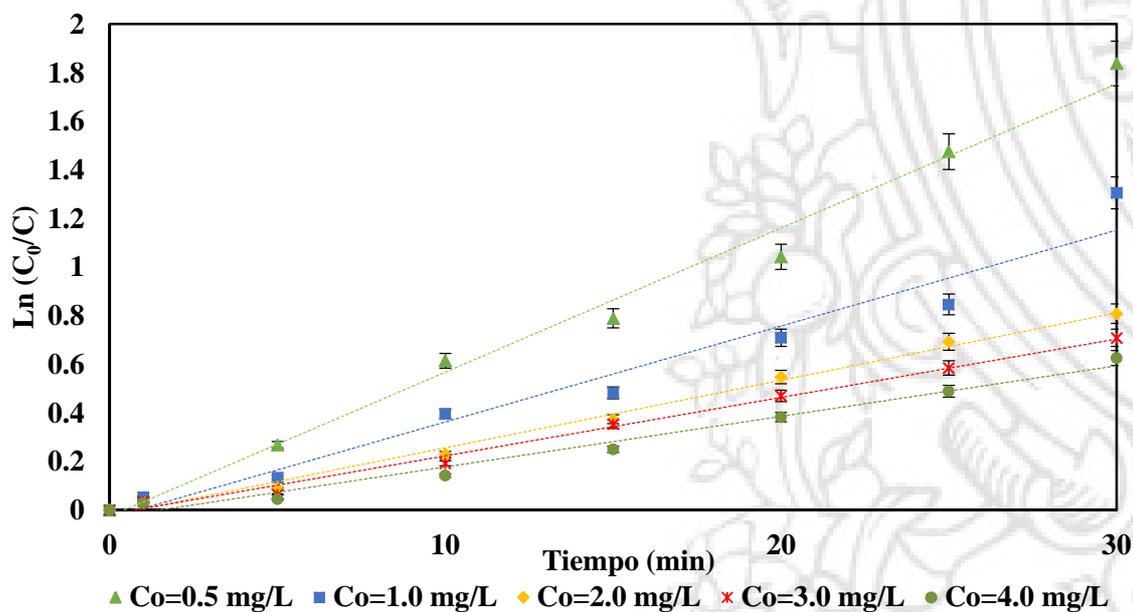


Figura 88 Relación entre $\ln(C_0/C)$ y tiempo en la degradación de EPB empleando fotocatalisis heterogénea (TiO_2 : 0.95 g L^{-1} , H_2O_2 : 120.7 mg L^{-1} , pH: 7.3, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

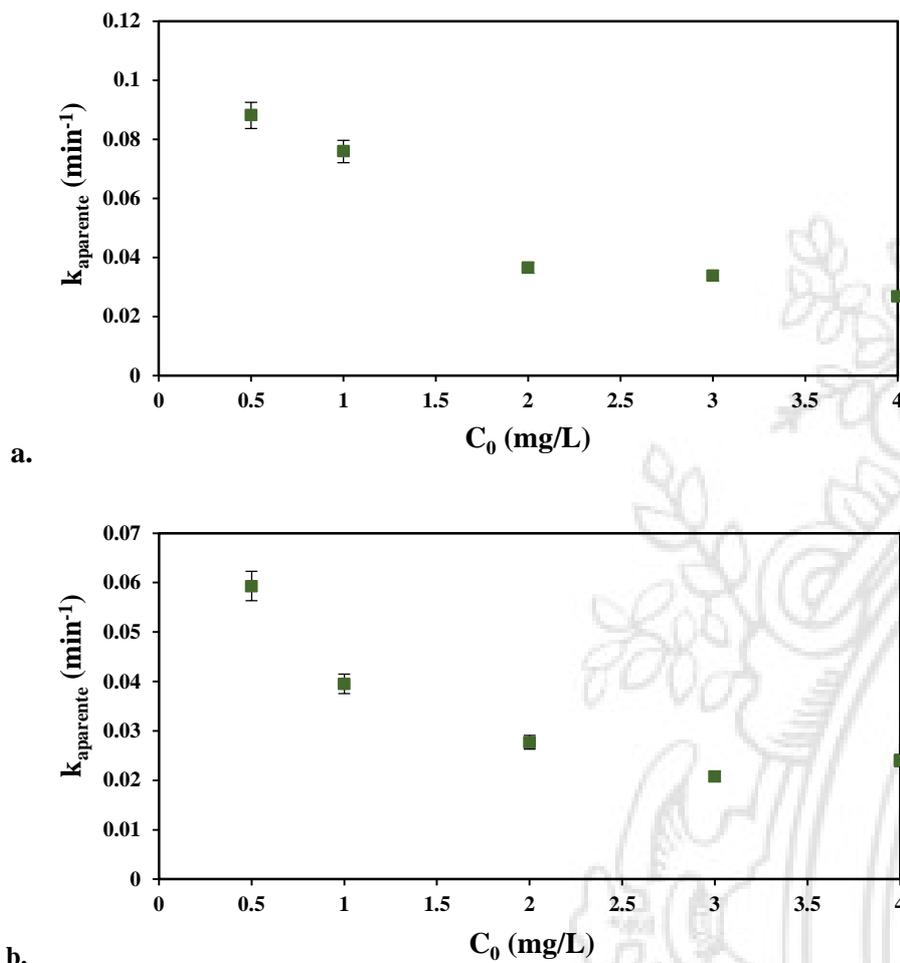


Figura 89 Relación entre k_{aparente} y C_0 en la degradación de PB empleando fotocátalisis heterogénea: a. Remoción de MPB (TiO_2 : 1.3 g L^{-1} , H_2O_2 : 145.8 mg L^{-1} , pH: 9.0, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}) y b. Remoción de EPB (TiO_2 : 0.95 g L^{-1} , H_2O_2 : 120.7 mg L^{-1} , pH: 7.3, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

Tabla 29 Conversiones a diferentes concentraciones de cada PB empleando fotocátalisis heterogénea (tiempo de reacción 30 minutos).

Compuesto	Conversión				
	C_0 : 0.5 mg L^{-1}	C_0 : 1.0 mg L^{-1}	C_0 : 2.0 mg L^{-1}	C_0 : 3.0 mg L^{-1}	C_0 : 4.0 mg L^{-1}
MPB	0.9307	0.8992	0.6964	0.6435	0.5823
EPB	0.8408	0.7290	0.5544	0.5077	0.4651

5.1.8. Estudios de mineralización y biodegradabilidad

El análisis de la variación del carbono orgánico total y de la biodegradabilidad como función de la razón DBO_5/DQO de las muestras analizadas presentado en las Figuras 90a y 91b permite inferir que para los parabens bajo estudio, luego de 300 minutos de tratamiento empleando fotocátalisis

heterogénea con TiO_2 , más del 33 % de la materia orgánica contenida inicialmente es transformada en CO_2 y H_2O (mineralización) como producto de los diferentes procesos de oxidación generados en el sistema. Así mismo, se aprecia una tendencia al alza en la razón DBO_5/DQO , lo cual indica que probablemente los subproductos y/o metabolitos formados son susceptibles a degradación por medio de sistemas biológicos ($\text{DBO}_5/\text{DQO} > 0.4$). Estos resultados a la vez son soportados por los cambios del AOS a lo largo de la reacción (Figuras 90b y 91 b), en donde se evidencia un aumento en el valor de este parámetro, lo cual está asociado con un incremento en el estado de oxidación del carbono contenido en las muestras tratadas.

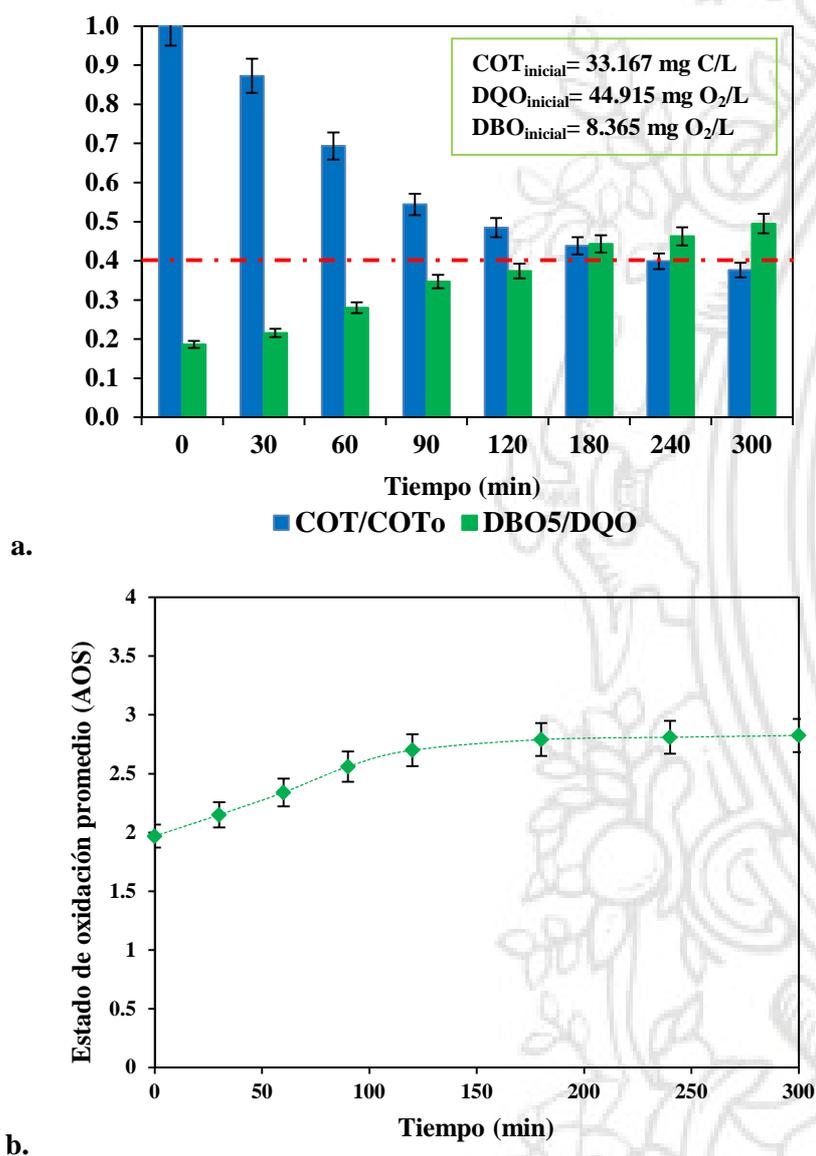


Figura 90 Variación del COT y la razón DBO_5/DQO durante el proceso de remoción de MPB empleando fotocatalisis heterogénea y b. Estado de oxidación promedio durante la reacción (concentración inicial del contaminante: 50.0 mg L^{-1} , TiO_2 : 1.3 g L^{-1} , H_2O_2 : 145.8 mg L^{-1} , pH: 9.0, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

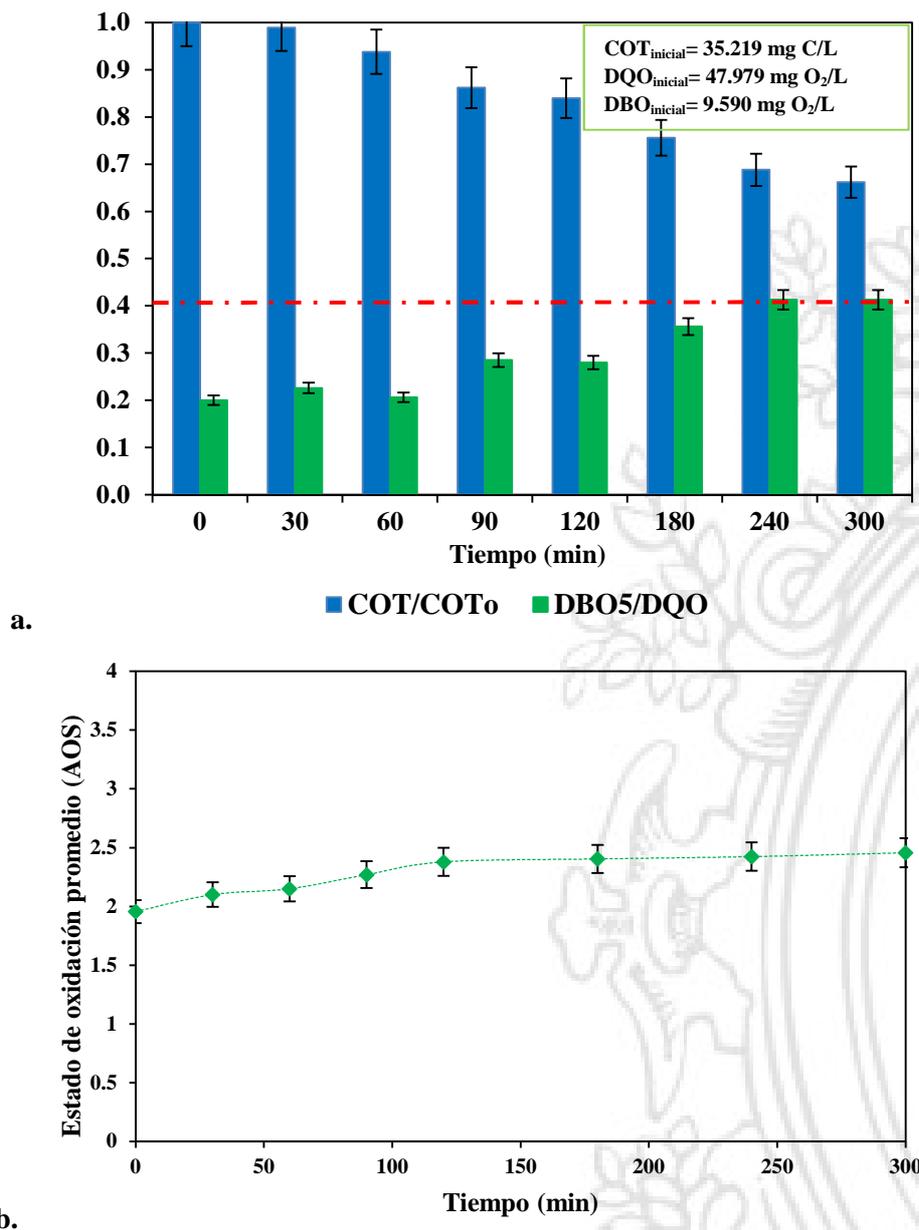


Figura 91 Variación del COT y la razón DBO₅/DQO durante el proceso de remoción de EPB empleando fotocatalisis heterogénea y b. Estado de oxidación promedio durante la reacción (concentración inicial del contaminante: 50.0 mg L⁻¹, TiO₂: 0.95 g L⁻¹, H₂O₂: 120.7 mg L⁻¹, pH: 7.3, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m⁻²).

5.1.9. Evaluación de la degradación de una mezcla de parabenos empleando fotocatalisis heterogénea a escala de laboratorio

La remoción de una mezcla de metilparabeno y etilparabeno bajo fotocatalisis heterogénea fue llevada a cabo tomando como referencia los valores óptimos establecidos para la degradación individual de cada sustrato. De esta manera, fueron calculados los valores promedios de cada factor y

según las condiciones expuestas en la Tabla 30 fue evaluada una mezcla con igual concentración de cada parabeno.

Tabla 30 Condiciones experimentales para la remoción de una mezcla de PB empleando fotocátalisis heterogénea.

Factor	Valor empleado
pH	8.2
Concentración de TiO_2 (g L^{-1})	1.1
Concentración H_2O_2 (mg L^{-1})	133.3

La Figura 92 presenta el perfil de degradación de cada contaminante en forma individual y en la mezcla, apreciándose que la presencia de ambos compuestos en el sistema inhibe la remoción total de cada sustrato. De esta manera, la Tabla 31 presenta las velocidades iniciales de eliminación de cada PB en los diferentes tratamientos (calculada como el cambio de concentración luego de 5 minutos de reacción), a partir de estos resultados, una reducción en r_0 del 57.6 % y del 74.5 % para el MPB y el EPB respectivamente es ocasionada debido a la presencia en conjunto de los dos sustratos. En general, esta situación es debida a la competencia de ambos compuestos por reaccionar con los radicales hidroxilo presentes en la solución, los cuales son especies oxidantes cuya inespecificidad a la hora de reaccionar con diferentes analitos favorece por un lado su acción contra diferentes contaminantes pero por el otro reduciría la remoción individual de cada sustrato [128].

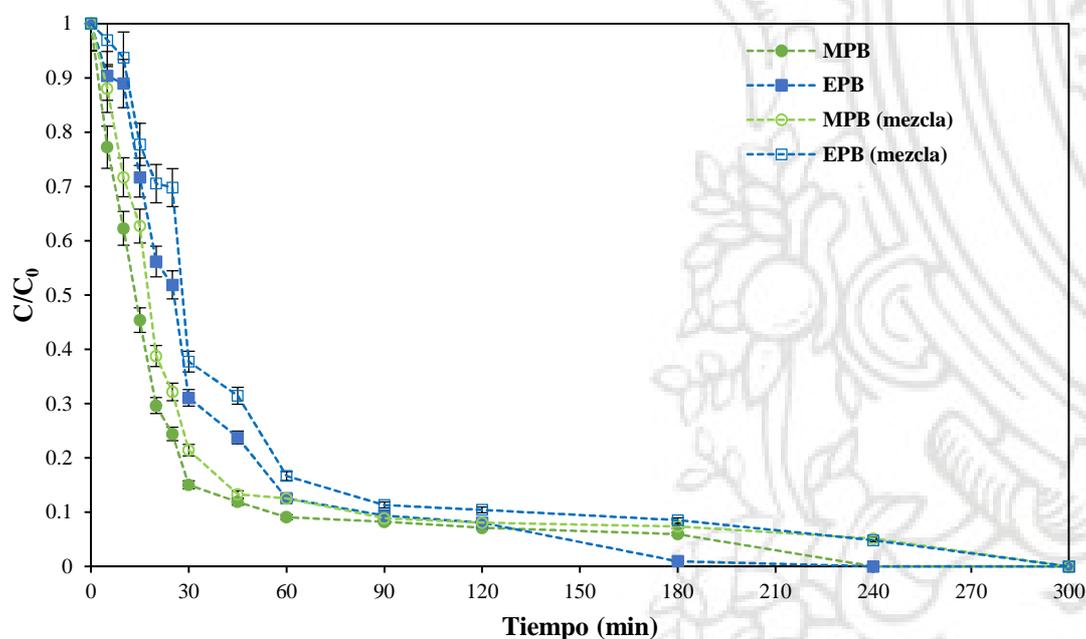
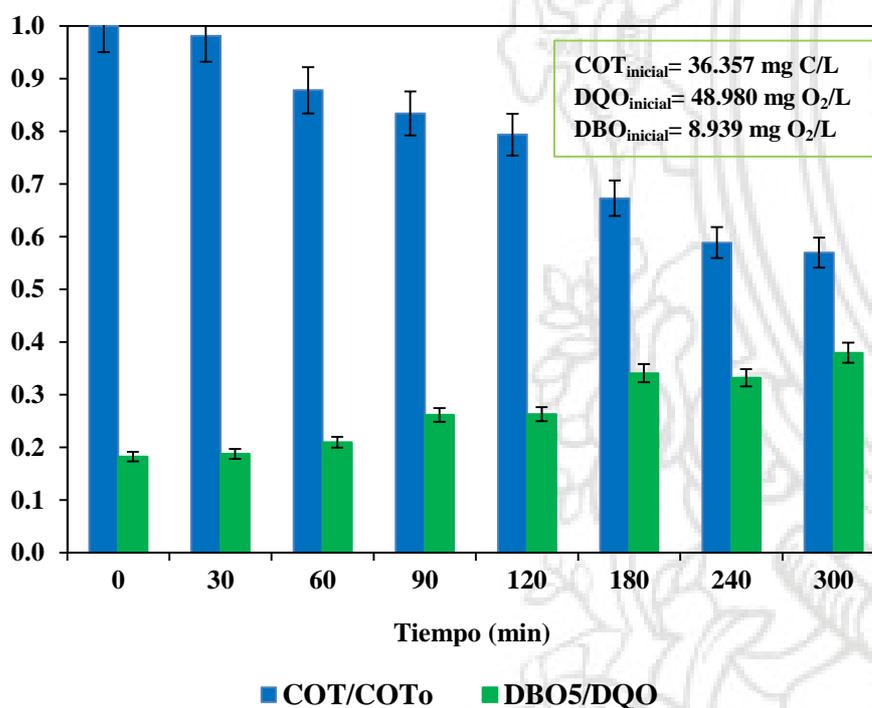


Figura 92 Degradación de una mezcla de PB empleando el proceso fotocátalisis heterogénea (concentración inicial de cada contaminante: 1.0 mg L^{-1} , TiO_2 : 1.1 g L^{-1} , H_2O_2 : 133.3 mg L^{-1} , pH: 8.2, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

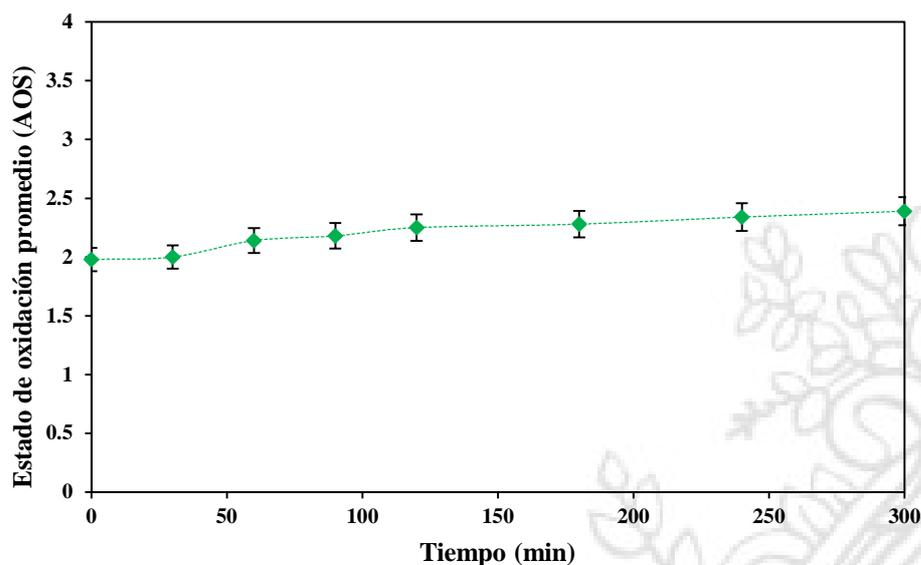
Tabla 31 Velocidades iniciales de degradación para una mezcla de PB empleando fotocatalisis heterogénea

Compuesto/Condición	Velocidad inicial de degradación (mg L ⁻¹ min ⁻¹)
Metilparabeno/Proceso individual	0.0456
Metilparabeno/Mezcla	0.0193
Etilparabeno/Proceso individual	0.0239
Etilparabeno/Mezcla	0.0061

Así mismo, la Figura 93a presenta la evolución del COT y la razón DBO₅/DQO de las muestras tratadas. A partir del gráfico puede apreciarse que luego de 300 minutos de reacción aproximadamente un 43 % del carbono organico contenido fue reducido y la biodegradabilidad del sistema fue aumentada en cerca de un 108 %. Además la Figura 93b indica que durante el tratamiento el AOS presentó una tendencia ascendente, lo cual significa que el tratamiento de una mezcla de PB bajo el proceso fotocatalítico empleado contribuye no sólo en la remoción de los contaminantes sino también en el tratamiento de los subproductos generados y a la mineralización de los mismos.



a.



b.

Figura 93 Variación del COT y la razón DBO₅/DQO durante el proceso de remoción de una mezcla de PB empleando fotocatalisis heterogénea y b. Estado de oxidación promedio durante la reacción (concentración inicial de cada contaminante: 50.0 mg L⁻¹, TiO₂: 1.1 g L⁻¹, H₂O₂: 133.3 mg L⁻¹, pH: 8.2, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m⁻²).

5.2. REMOCIÓN DE COMPUESTOS TIPO BENZOFENONA

La remoción de los compuestos tipo benzofenona: benzofenona-1, benzofenona-2 y benzofenona-3, empleando fotocatalisis heterogénea fue llevada a cabo tomando como referencia los valores presentados en la Tabla 15. De esta manera al igual que en el caso de los PB, fue evaluado el efecto individual de cada factor e interacción, y las condiciones que dentro del rango estudiado propiciaban una mayor eliminación de cada compuesto fueron seleccionadas.

5.2.1. Efecto de la concentración inicial de TiO₂ en la degradación de BP

El efecto de la concentración inicial de catalizador en la remoción de los sustratos BP1, BP2 y BP3 empleando fotocatalisis heterogénea, se evaluó en el rango 0.2-1.5 g L⁻¹. De esta manera las Figuras 94, 95 y 96 corresponden a los respectivos gráficos de efectos principales de cada factor en la degradación de los contaminantes.

Teniendo en cuenta lo anterior, las figuras mencionadas, permiten apreciar que un incremento en la concentración de dióxido de titanio promueve inicialmente un aumento en el porcentaje de remoción de cada BP. No obstante, en los tres casos existe un valor de TiO₂, a partir del cual un efecto inhibitorio tiene lugar. En este sentido, para la BP1, a una dosis inicial de catalizador de 0.2 g L⁻¹ el porcentaje de remoción del sustrato fue cercano al 55 %, valor que fue incrementado hasta 79 % bajo una concentración de TiO₂ de ~1.1 g L⁻¹, pero a dosis superiores del semiconductor dicho porcentaje fue reducido, obteniéndose a una concentración de TiO₂ de 1.5 g L⁻¹ un 78.5 % de eliminación del

analito. Por su parte para el caso de la BP2, un aumento en la concentración inicial de dióxido de titanio en el rango comprendido entre 0.2 y $\sim 1.2 \text{ g L}^{-1}$ promueve un incremento en el grado de remoción del contaminante del 63 % a cerca del 92 %, mientras a un dosis inicial de TiO_2 de 1.5 g L^{-1} , el porcentaje de eliminación alcanzado luego de transcurrido el tiempo de reacción fue del 90 %. Finalmente, para la benzofenona-3, a concentraciones de catalizador entre 0.2 y alrededor de 1.1 g L^{-1} la degradación del compuesto fue incrementada de 55 % a aproximadamente 85 %, para luego ser reducida a 83 % bajo una dosis de TiO_2 de 1.5 g L^{-1} . En general, estos resultados están asociados con el aumento en el número de sitios activos debido a un incremento paulatino en la cantidad de catalizador presente en el sistema, lo cual promovería una mayor adsorción de fotones y posiblemente un aumento en la generación de pares electrón-hueco, los cuales propician la remoción de los contaminantes ya sea a través de la generación de especies oxidantes como el radical hidroxilo o por reacción en la superficie del catalizador. Sin embargo, como fue mencionado previamente, altas concentraciones de TiO_2 generarían turbiedad en la solución y la penetración de los rayos lumínicos sería menor, lo que limitaría la eliminación de las BP bajo estudio.

Gráfico de Efectos principales para la remoción de BP1

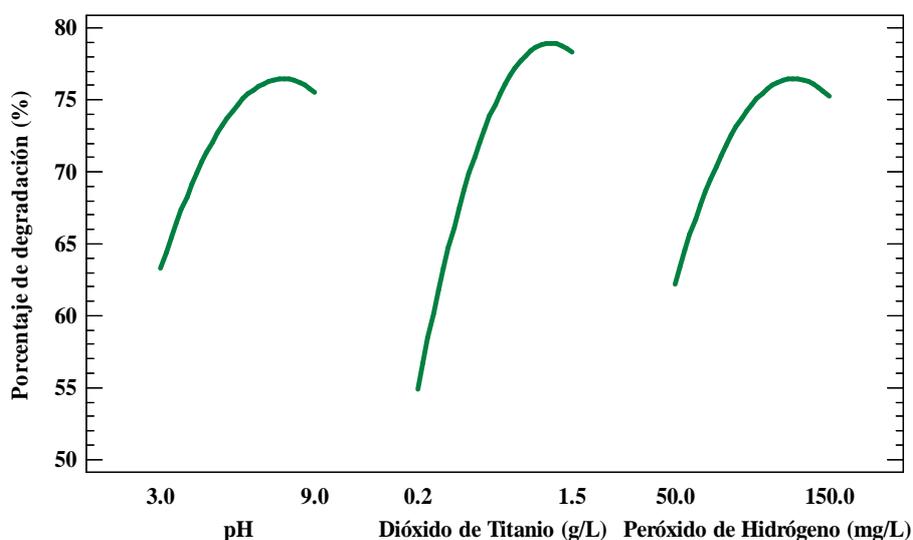


Figura 94 Gráfico de efectos principales para la remoción de BP1 empleando fotocatalisis heterogénea (concentración inicial del sustrato: 1.0 mg L^{-1} , temperatura: $35 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2} , tiempo de reacción: 30 min).

Gráfico de Efectos principales para la remoción de BP2

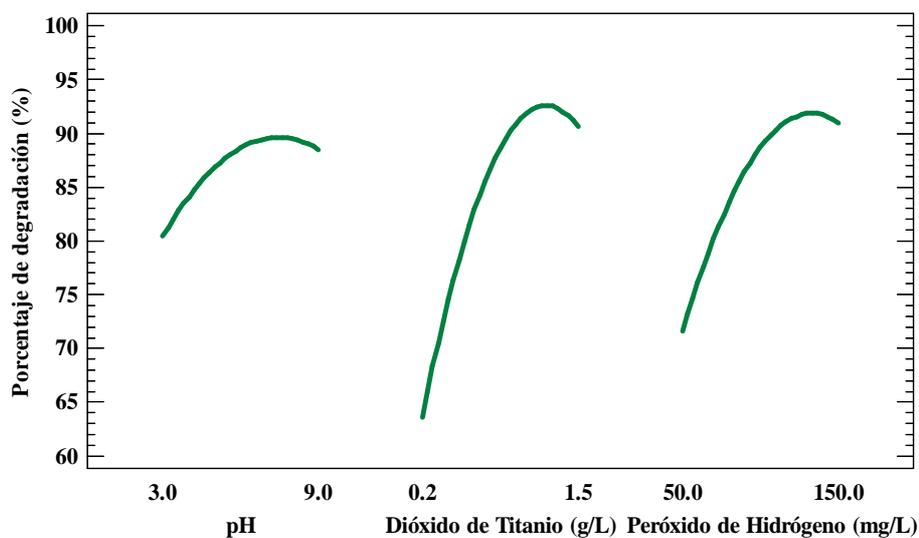


Figura 95 Gráfico de efectos principales para la remoción de BP2 empleando fotocatalisis heterogénea (concentración inicial del sustrato: 1.0 mg L^{-1} , temperatura: $35 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2} , tiempo de reacción: 30 min).

Gráfico de Efectos principales para la remoción de BP3

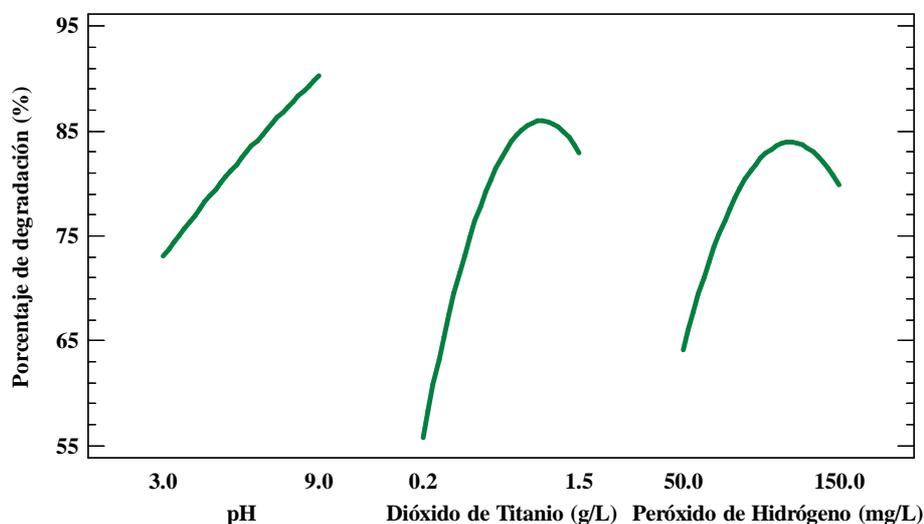


Figura 96 Gráfico de efectos principales para la remoción de BP3 empleando fotocatalisis heterogénea (concentración inicial del sustrato: 1.0 mg L^{-1} , temperatura: $35 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2} , tiempo de reacción: 30 min).

5.2.2. Efecto del pH de la solución en la degradación de BP

La influencia del pH inicial de la solución en la remoción de benzofenona-1, benzofenona-2 y benzofenona-3 fue evaluada considerando el rango comprendido entre 3 y 9. De esta manera los gráficos de efectos principales permiten observar que en efecto, variaciones en este parámetro van a propiciar cambios en el porcentaje de eliminación de cada sustrato luego de 30 minutos de reacción. Para la BP1 y la BP2, se aprecia un incremento en el porcentaje de degradación de cada compuesto a medida que se aumenta el valor inicial del pH en un rango entre 3 y aproximadamente 8 para la benzofenona-1 y entre 3 y ~7.2 para la benzofenona-2, valores de pH mayores al límite superior de dichos intervalos, por el contrario, inhibirían la velocidad de degradación de cada compuesto. Por su parte, en el caso de la BP3, la Figura 98 indica que un aumento en el pH promovería la degradación del sustrato casi de forma lineal. Ambas situaciones están ligadas al efecto que genera el aumento del pH en la polaridad de la superficie del catalizador, el grado de disociación del analito y el número de aniones OH⁻ presentes en el sistema. De esta forma, teniendo en cuenta que la BP1, la BP2 y la BP3 poseen valores de pK_a de 7.53, 6.98 y 8.06 respectivamente [21,75,96], la Tabla 32 indica los porcentajes de degradación y la fracción iónica (ϕ , ecuación 32) de cada compuesto a diferentes condiciones de pH.

Tabla 32 Porcentajes de degradación y fracción iónica a diferentes valores de pH en la remoción de BP empleando fotocatalisis heterogénea.

Compuesto	pH					
	3		6		9	
	Fracción iónica	Porcentaje de remoción	Fracción iónica	Porcentaje de remoción	Fracción iónica	Porcentaje de remoción
BP1	$2.95 \cdot 10^{-5}$	63 %	0.03	75 %	0.97	75 %
BP2	$1.05 \cdot 10^{-4}$	80 %	0.09	89 %	0.99	88 %
BP3	$8.71 \cdot 10^{-6}$	73 %	$8.63 \cdot 10^{-3}$	88 %	0.90	90 %

Lo anterior indica que para el caso de la benzofenona-1 a condiciones de pH entre 3 y 8 el compuesto estaría principalmente en su forma molecular, mientras que la superficie del catalizador se encontraría polarizada ya sea de forma positiva (pH < 6.35) o negativa (pH entre 6.35-8.0) lo cual sugiere que no existe una interacción electrostática fuerte entre la superficie del sólido y el analito, independientemente de su grado de ionización. Ello significaría que, en dicho rango, la contribución de los aniones OH⁻ en la generación de radicales libres hidroxilo podría jugar un papel importante en el proceso oxidativo del contaminante, ya que estos promueven la formación de radicales hidroxilo tras reacción con los huecos (h⁺) generados por foto-excitación del catalizador (ecuación 15) [27]. Además, la presencia de peróxido de hidrógeno en el sistema favorecería la generación de radicales

adicionales (ecuación 20). Haciendo un análisis similar para el caso de la BP2, se tiene que para este compuesto por debajo de un pH de ~ 7.2 la baja interacción entre el analito y la superficie del catalizador implicaría que el aumento en el porcentaje de eliminación del sustrato estaría ligada a la presencia de aniones hidroxilo y su papel en la formación de $\text{OH}\cdot$. Por el contrario, en ambos casos a un pH de 9 más del 96 % del contaminante se encuentra disociado (carga negativa), por lo que teniendo en cuenta que a esa condición la superficie del TiO_2 se encuentra en su forma TiO^- , la repulsión de cargas resultante sería la responsable en la disminución en el porcentaje de remoción de las BP. Adicionalmente, como fue mencionado previamente, a valores de pH alcalinos, el peróxido de hidrógeno se hace más inestable lo que conduciría a su descomposición y por ende se vería comprometido su papel como aceptor de electrones.

Por otro lado, en el caso de la benzofenona-3, los resultados obtenidos, indican que no existe una relación directa entre la interacción electrostática polaridad de la superficie del semiconductor - carga del analito con el porcentaje de remoción de la BP, por lo que los resultados obtenidos estarían ligados al hecho de que a medida que se aumenta el valor de pH, se incrementa la concentración de aniones OH^- , y por ende se promovería la generación de radicales, beneficiando de esta forma la remoción del sustrato. Adicionalmente, está presente la posibilidad de que el H_2O_2 propicie la generación de radicales adicionales que contribuyan al aumento del rendimiento de la reacción.

5.2.3. Efecto de la concentración inicial de H_2O_2 en la degradación de BP

El efecto de la concentración inicial de H_2O_2 en la remoción de compuestos tipo benzofenona empleando fotocatalisis heterogénea fue evaluado variando este parámetro en el intervalo $50\text{--}150\text{ mg L}^{-1}$. De esta forma, los gráficos de efectos principales permiten observar que inicialmente el porcentaje de remoción de cada compuesto aumenta a medida que la concentración inicial de H_2O_2 es incrementada. Sin embargo, tal como sucedió en la fotodegradación de los alquil-parabenos, cuando la dosis de peróxido es alta (por encima de 120 , 130 y 110 mg L^{-1} para la BP1, la BP2 y la BP3 respectivamente) se genera un efecto inhibitorio. Estos resultados se deben en primera instancia a que la presencia de H_2O_2 reduciría la posibilidad de recombinación del par electrón-hueco dada su capacidad de aceptar electrones lo que también promovería la formación de radicales libres $\text{OH}\cdot$ (ecuación 20), además, existe la posibilidad de que se generen radicales hidroxilo adicionales debido a la reacción del peróxido de hidrógeno con el radical anión superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) tal y como se mencionó previamente. A concentraciones de H_2O_2 mayores a los valores indicados, su exceso generaría un efecto inhibitorio debido a que el H_2O_2 puede reaccionar con los $\text{OH}\cdot$ y los h^+ generados en la superficie del catalizador, lo que disminuiría la capacidad oxidativa del sistema.

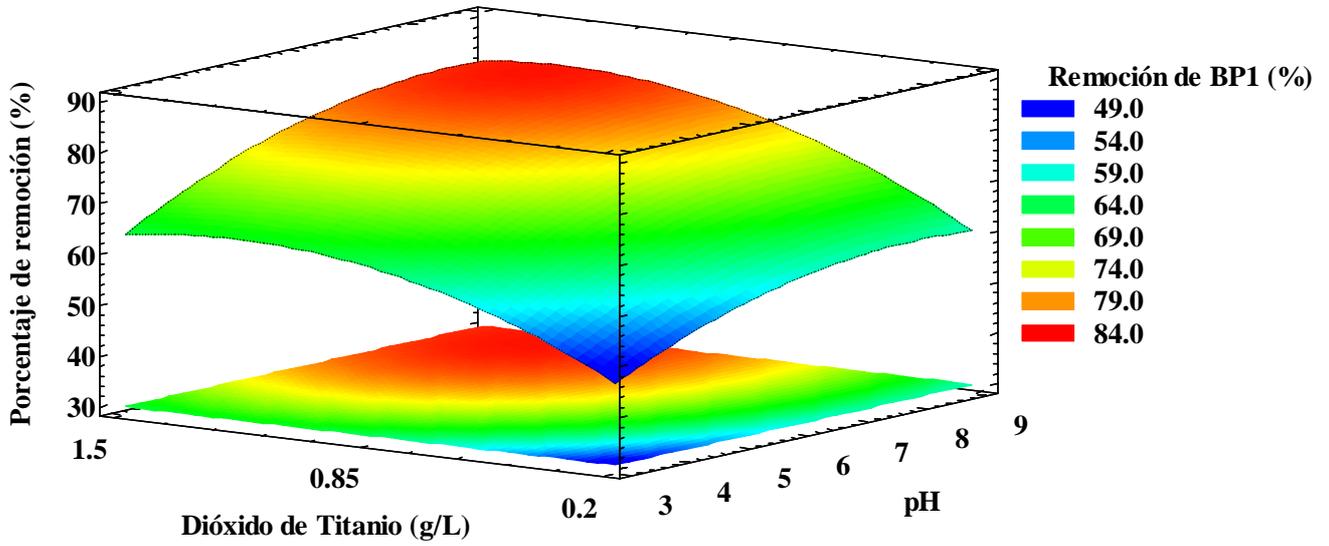
5.2.4. Optimización de las condiciones de degradación de BP empleando fotocátalisis heterogénea

Empleando un diseño experimental central compuesto de cara centrada se determinó la influencia del pH, las concentraciones de TiO_2 y H_2O_2 y sus interacciones en el proceso, lo cual condujo a la identificación de aquellas condiciones bajo las cuales cada analito sufre una mayor tasa de remoción. Así, la Tabla 33 presenta la matriz de diseño seguida y el factor de respuesta correspondiente al porcentaje de eliminación de cada BP luego de 30 minutos de tratamiento. Por su parte, las Figuras 97, 98 y 99 corresponden a los respectivos diagramas de superficie de respuesta y superficie de contorno obtenidos luego de realizar los diferentes ensayos. En general, tanto los resultados consignados en la tabla como los gráficos asociados permiten apreciar que las variaciones en los tres parámetros conducen a obtener porcentajes de degradación de los contaminantes entre el 30 y el 95 %, a partir de lo cual se infiere que en efecto, la acción conjunta de los factores influye ya sea de forma positiva o negativa en el tratamiento de los compuestos.

Tabla 33 Diseño experimental para la degradación de BP empleando fotocátalisis heterogénea (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L^{-1} , temperatura: $35 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2} , tiempo de reacción: 30 minutos).

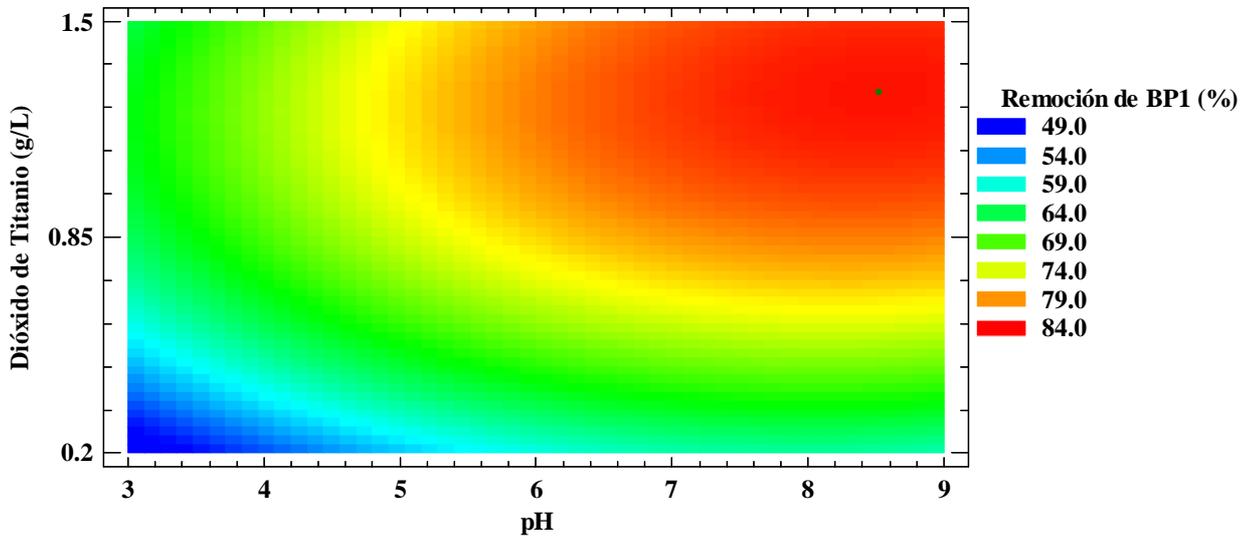
Tratamiento	pH	Concentración de TiO_2 (g L^{-1})	Concentración de H_2O_2 (mg L^{-1})	Porcentaje de degradación BP1 (%)	Porcentaje de degradación BP2 (%)	Porcentaje de degradación BP3 (%)
1	3	1.5	150	62.4	79.7	69.8
2	6	0.85	100	81.5	89.4	85.8
3	9	1.5	150	81.4	94.5	91.7
4	3	0.2	150	44.7	55.6	41.1
5	6	0.85	50	58.3	68.1	62.0
6	9	0.85	100	70.8	89.9	93.7
7	9	0.2	150	63.8	69.0	63.4
8	6	0.85	100	80.4	90.6	85.5
9	9	1.5	50	69.5	73.3	68.3
10	3	0.85	100	59.5	77.9	65.8
11	3	0.2	50	34.4	45.8	32.9
12	6	1.5	100	74.2	91.6	78.7
13	6	0.85	100	79.3	88.3	83.7
14	3	1.5	50	59.3	67.7	61.9
15	6	0.2	100	50.4	61.4	56.3
16	6	0.85	150	70.6	93.3	78.3
17	9	0.2	50	36.1	40.2	40.4

Superficie de Respuesta Estimada
Peróxido de Hidrógeno: 130.79 mg/L

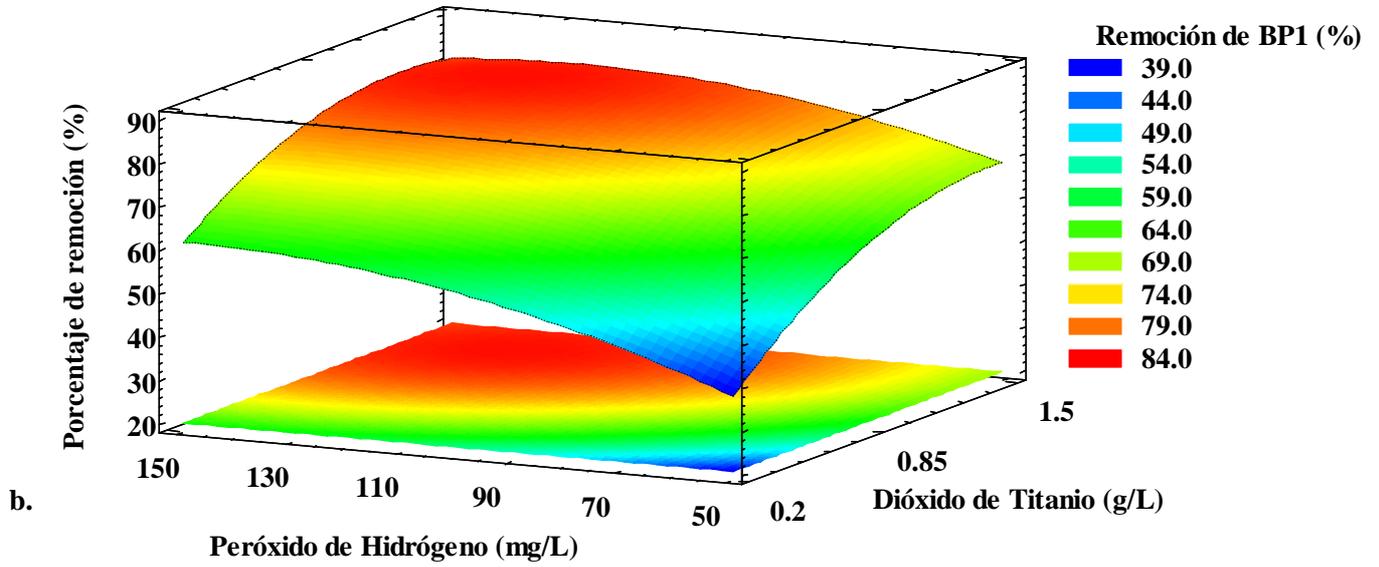


a.

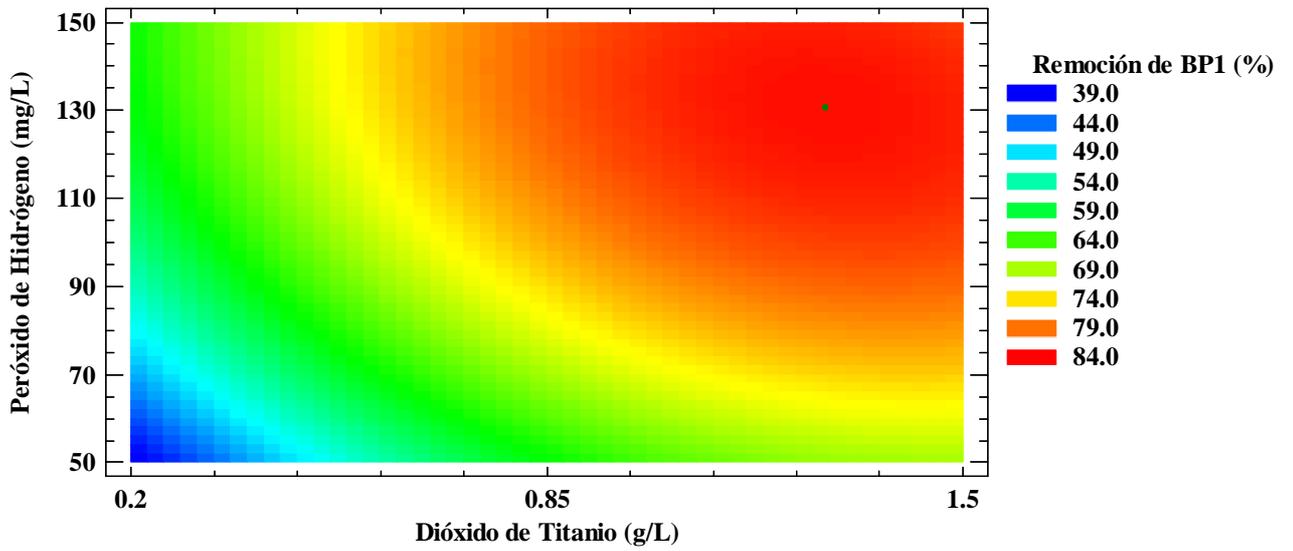
Superficie de Contornos Estimada
Peróxido de Hidrógeno: 130.79 mg/L



Superficie de Respuesta Estimada
pH: 8.52



Superficie de Contornos Estimada
pH: 8.52



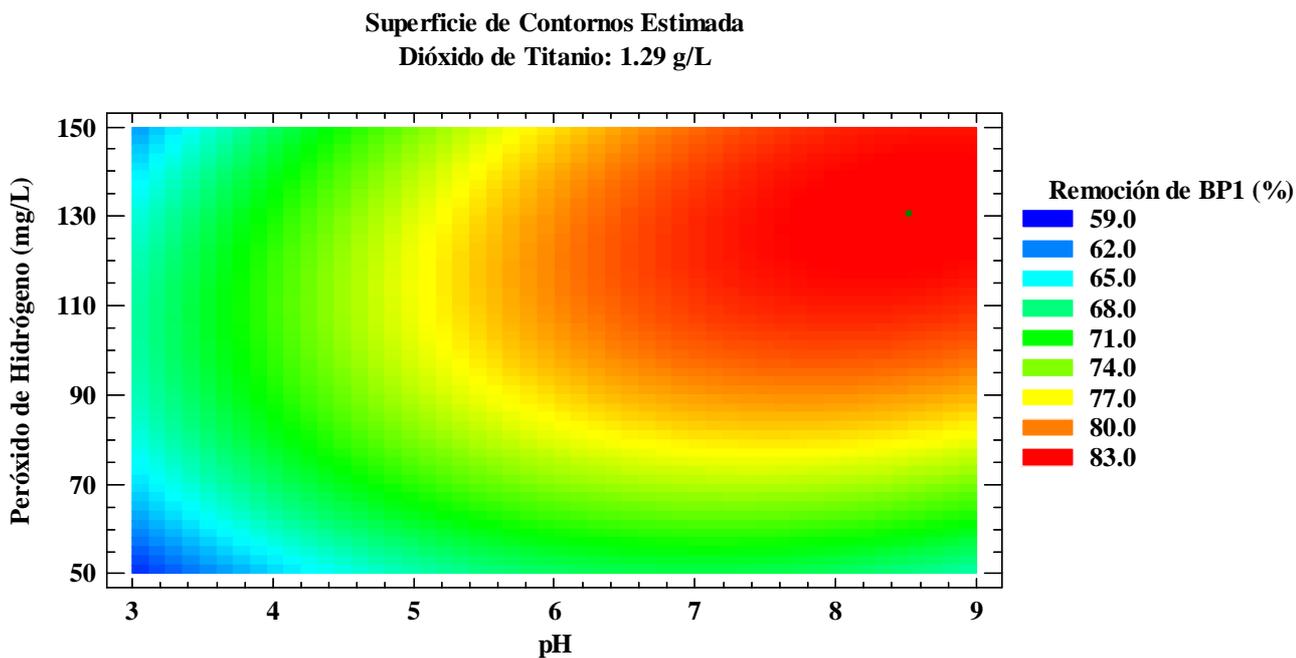
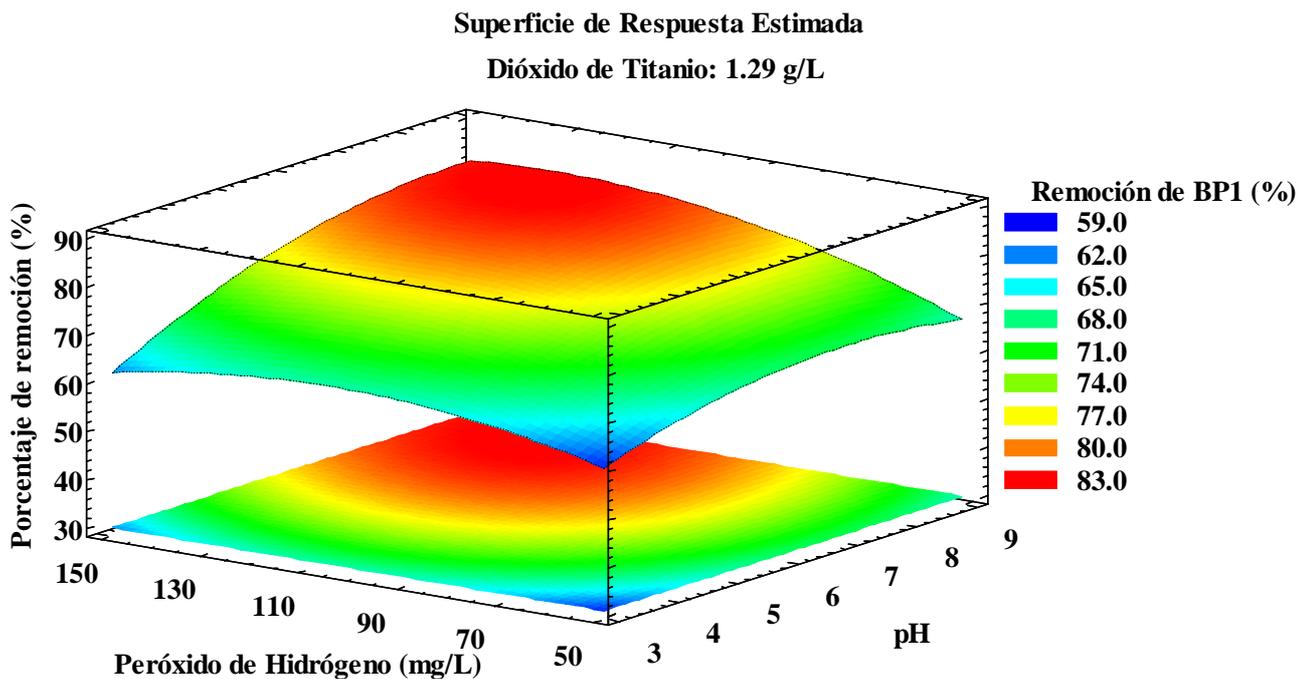
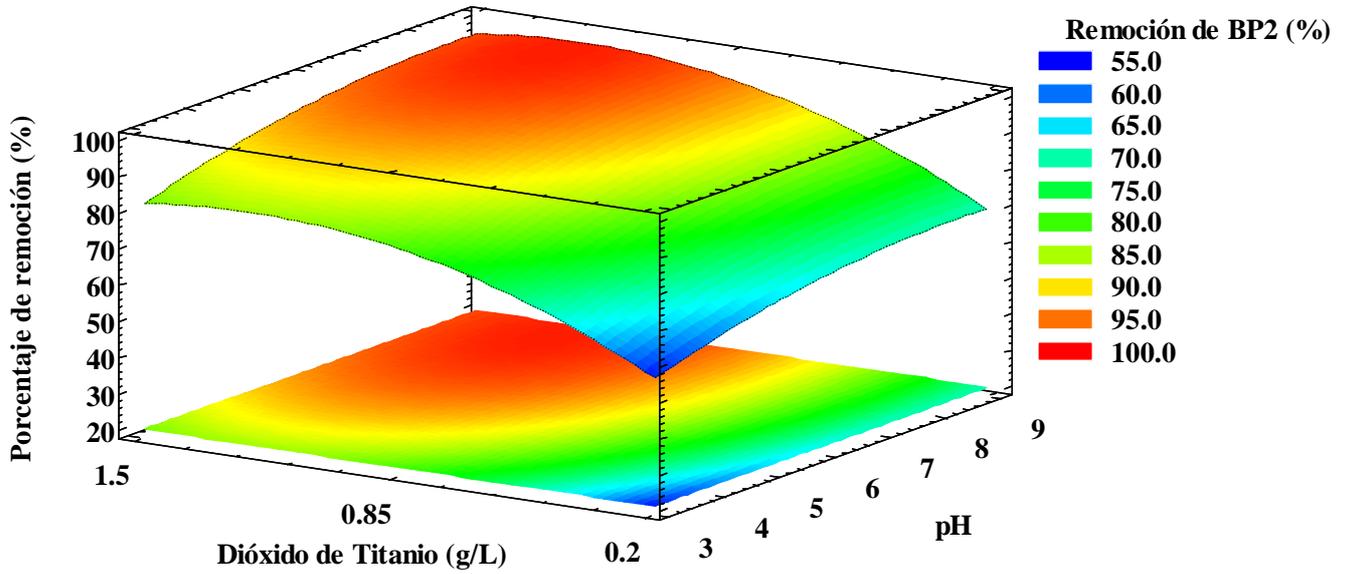


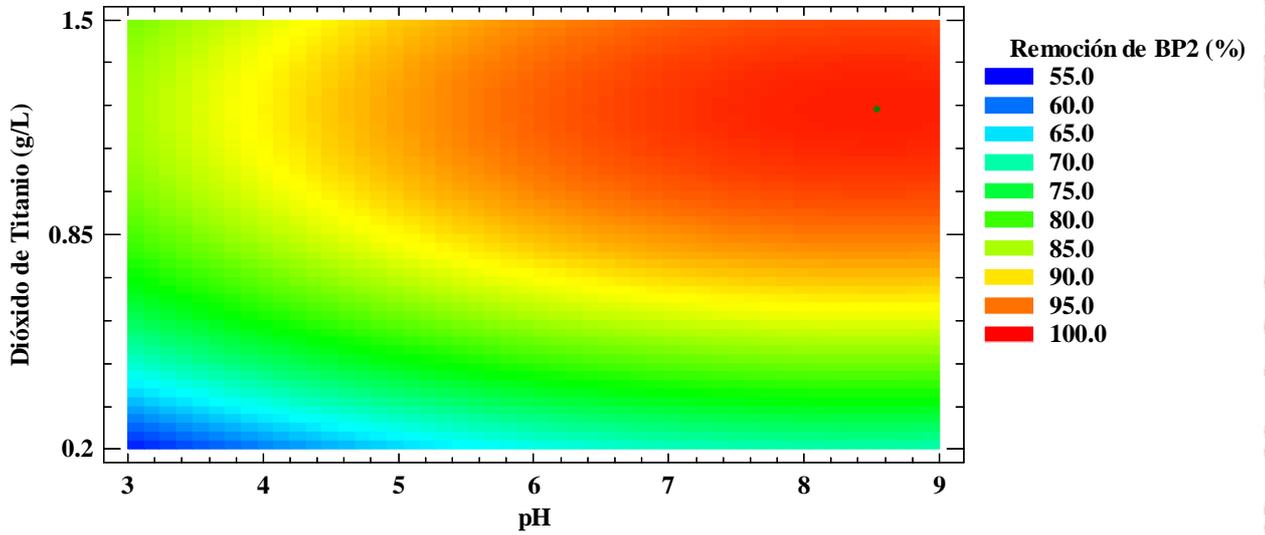
Figura 97 Superficie de respuesta y superficie de contorno estimadas para la degradación de BP1 empleando fotocatalisis heterogénea: a. Bajo concentración de H_2O_2 constante, b. Bajo pH constante y c. Bajo concentración de TiO_2 constante (concentración inicial de contaminante: 1.0 mg L^{-1} , temperatura: $35 \pm 2^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2} , tiempo de reacción: 30 minutos).

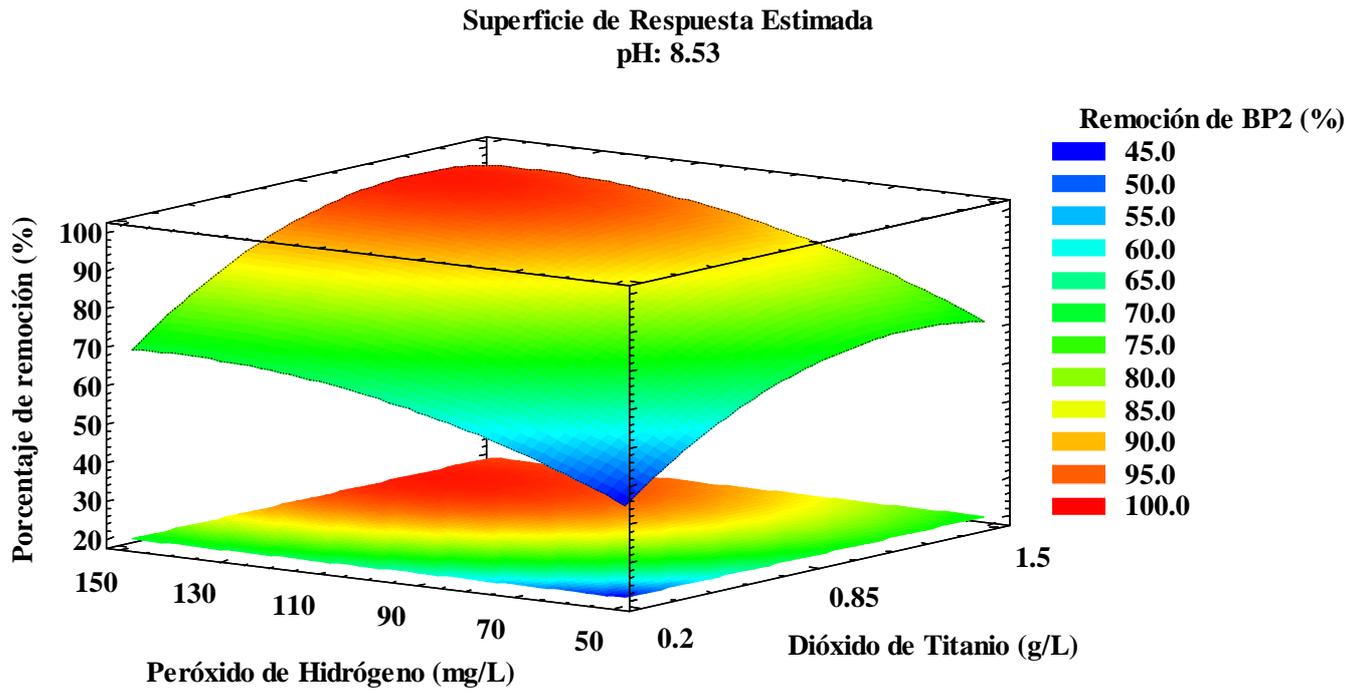
Superficie de Respuesta Estimada
Peróxido de Hidrógeno: 143.05 mg/L



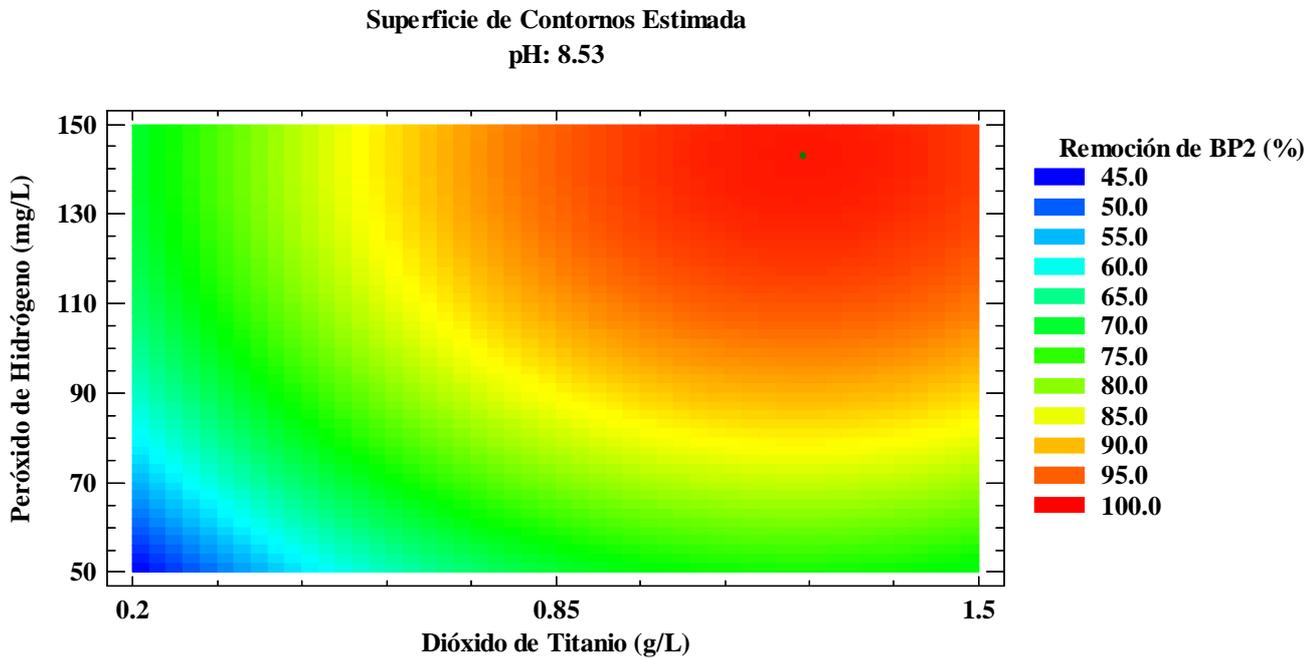
a.

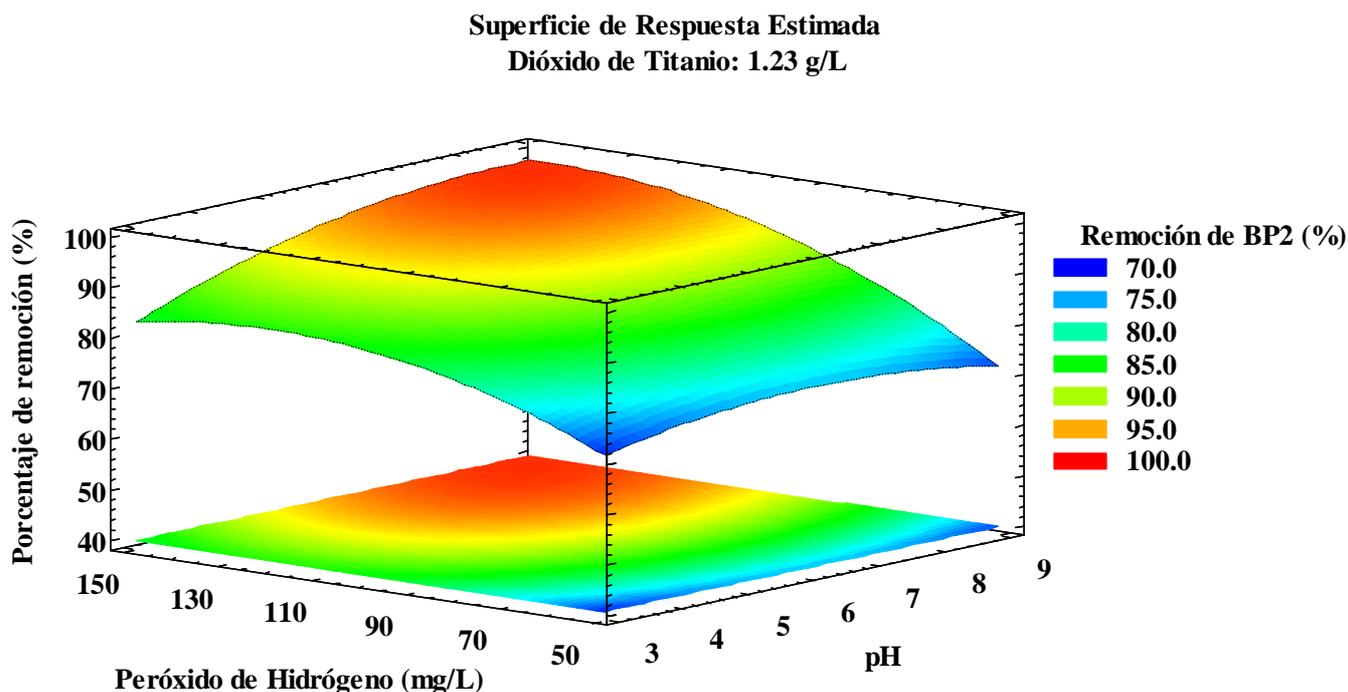
Superficie de Contornos Estimada
Peróxido de Hidrógeno: 143.05 mg/L





b.





c.

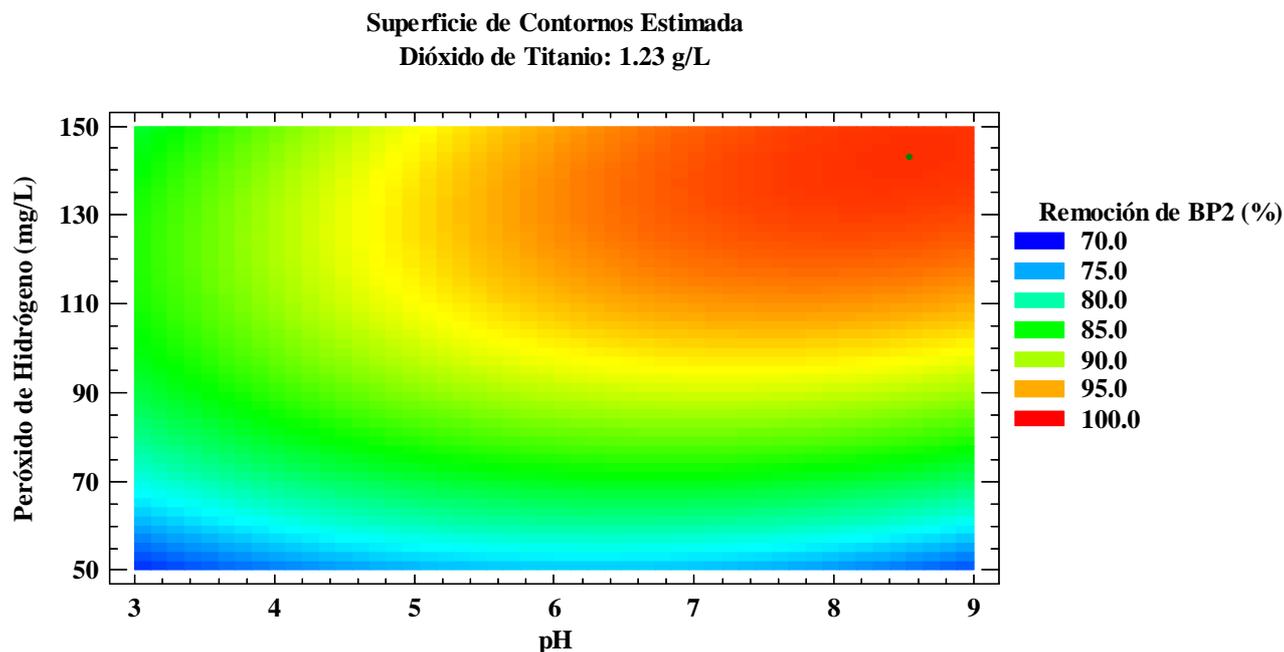
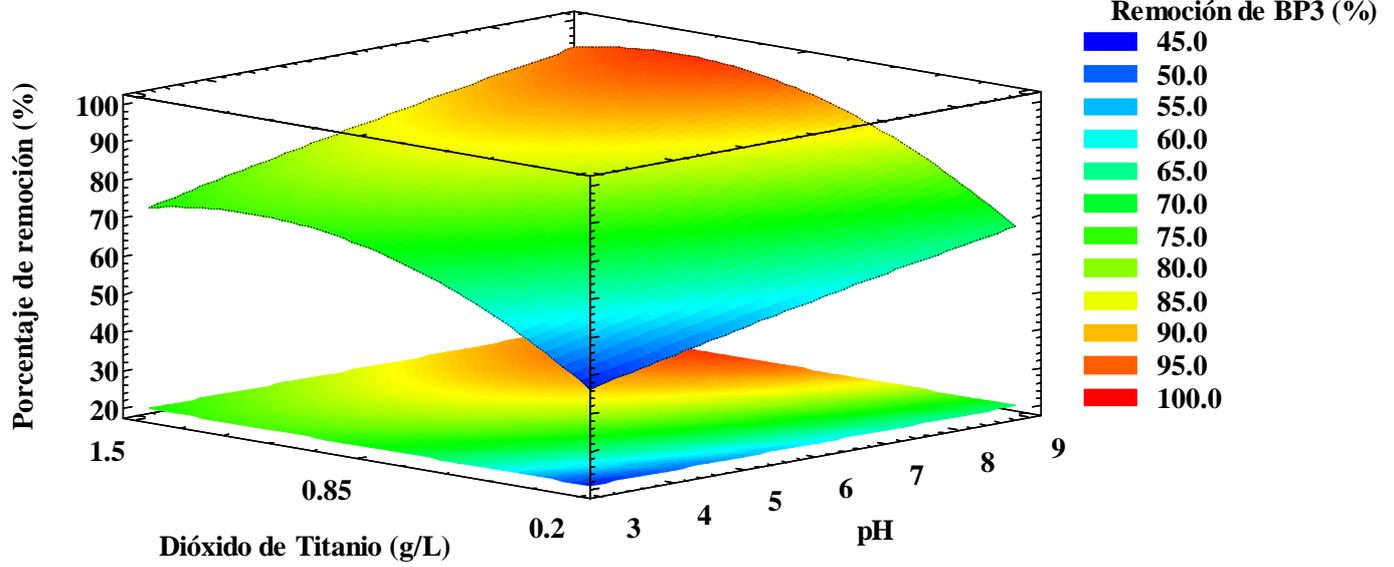


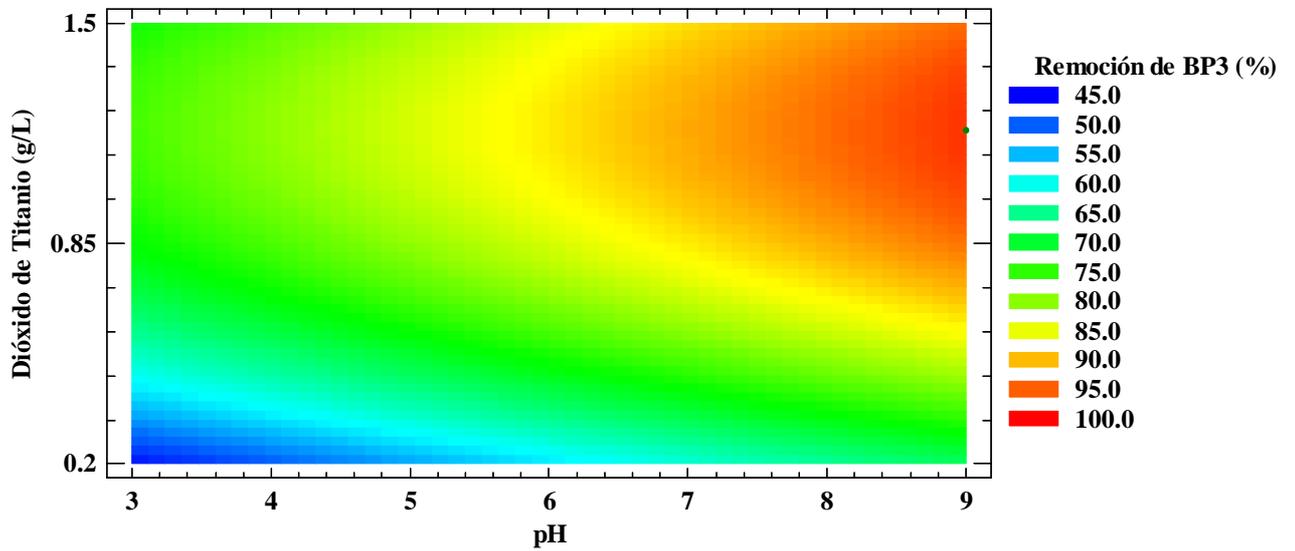
Figura 98 Superficie de respuesta y superficie de contorno estimadas para la degradación de BP2 empleando fotocatalisis heterogénea: a. Bajo concentración de H_2O_2 constante, b. Bajo pH constante y c. Bajo concentración de TiO_2 constante (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L^{-1} , temperatura: $35 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2} , tiempo de reacción: 30 minutos).

Superficie de Respuesta Estimada
Peróxido de Hidrógeno: 127.37 mg/L

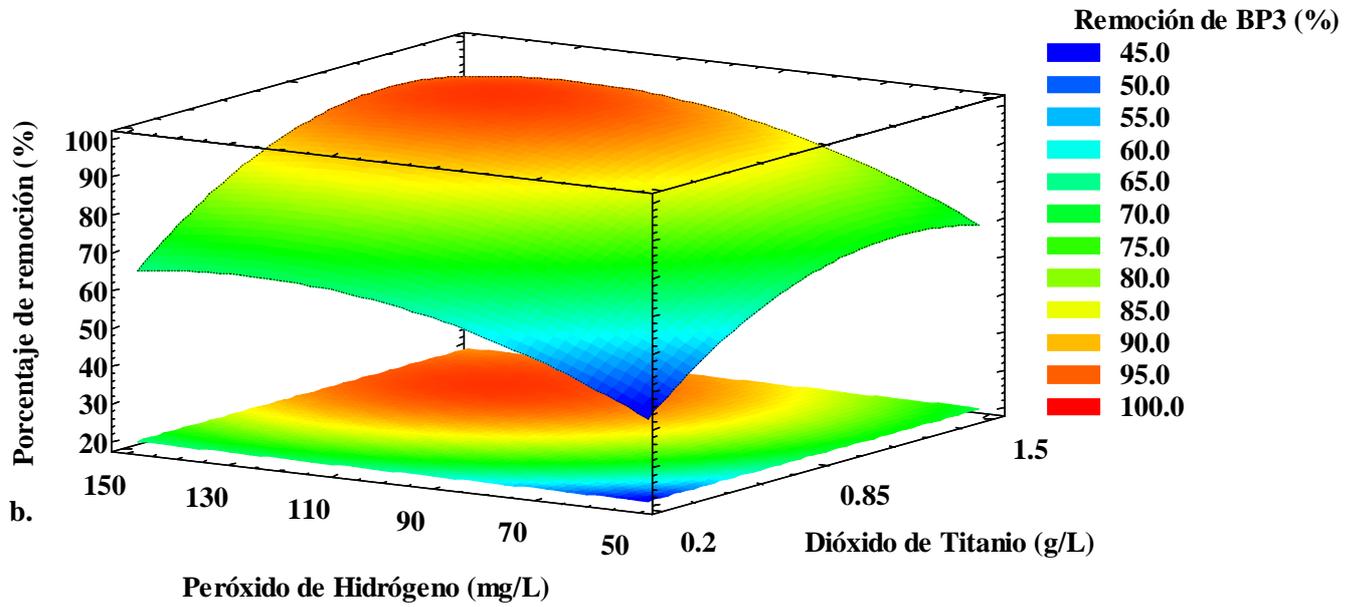


a.

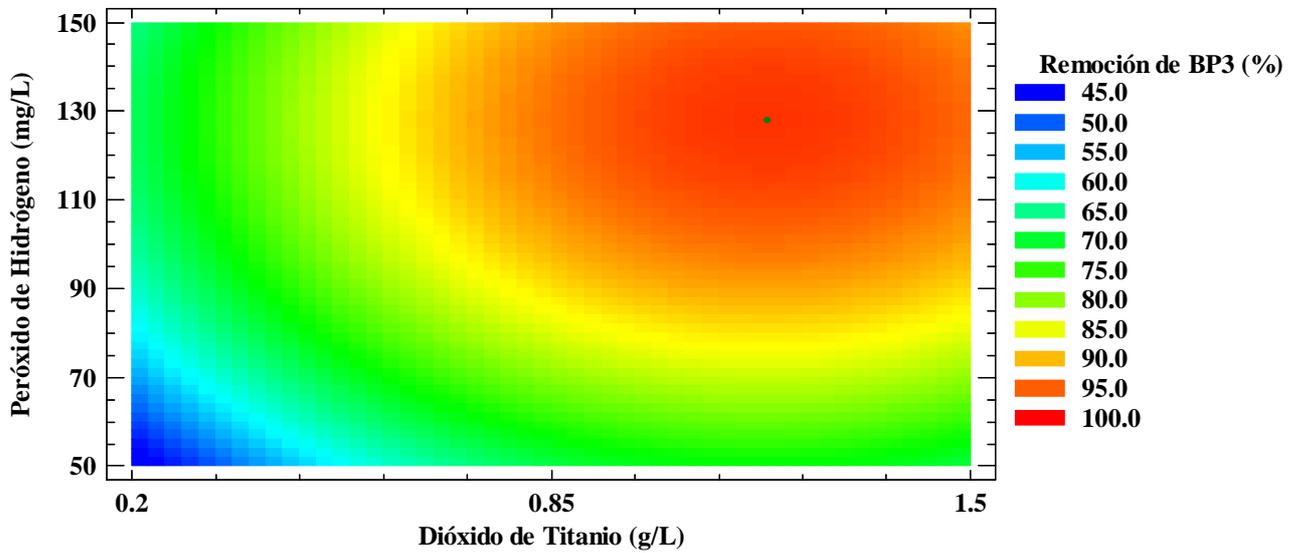
Superficie de Contornos Estimada
Peróxido de Hidrógeno: 127.37 mg/L



Superficie de Respuesta Estimada
pH: 9.0



Superficie de Contornos Estimada
pH: 9.0



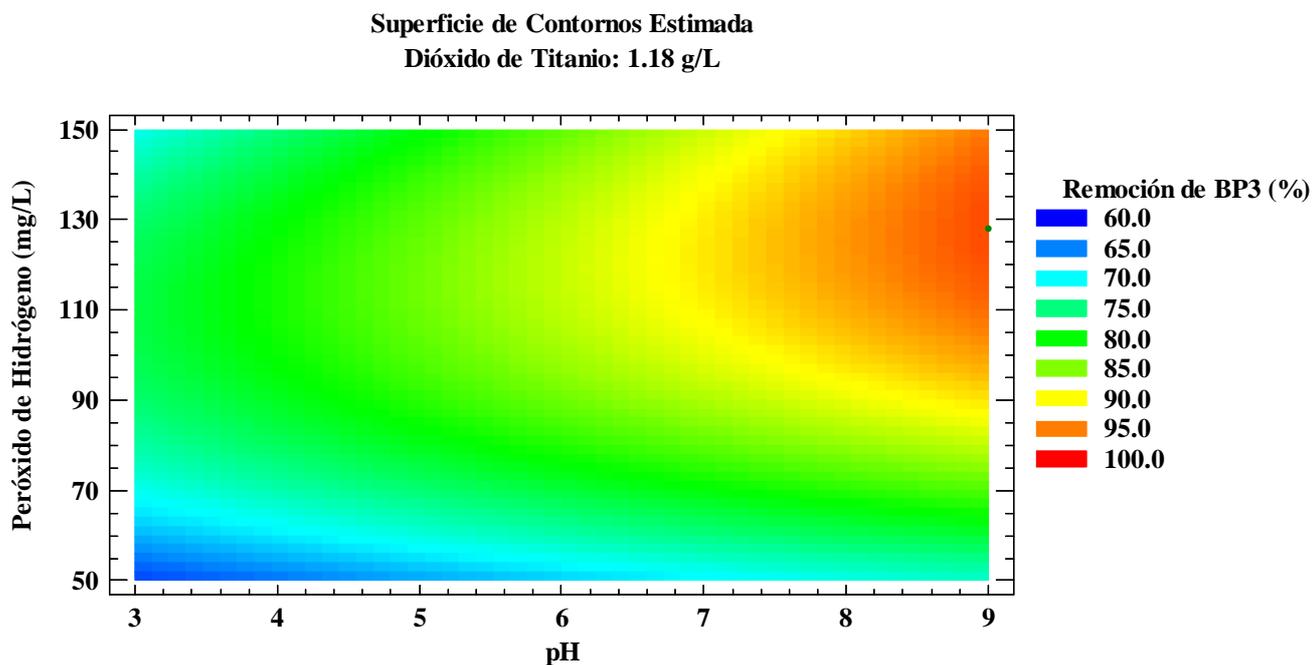
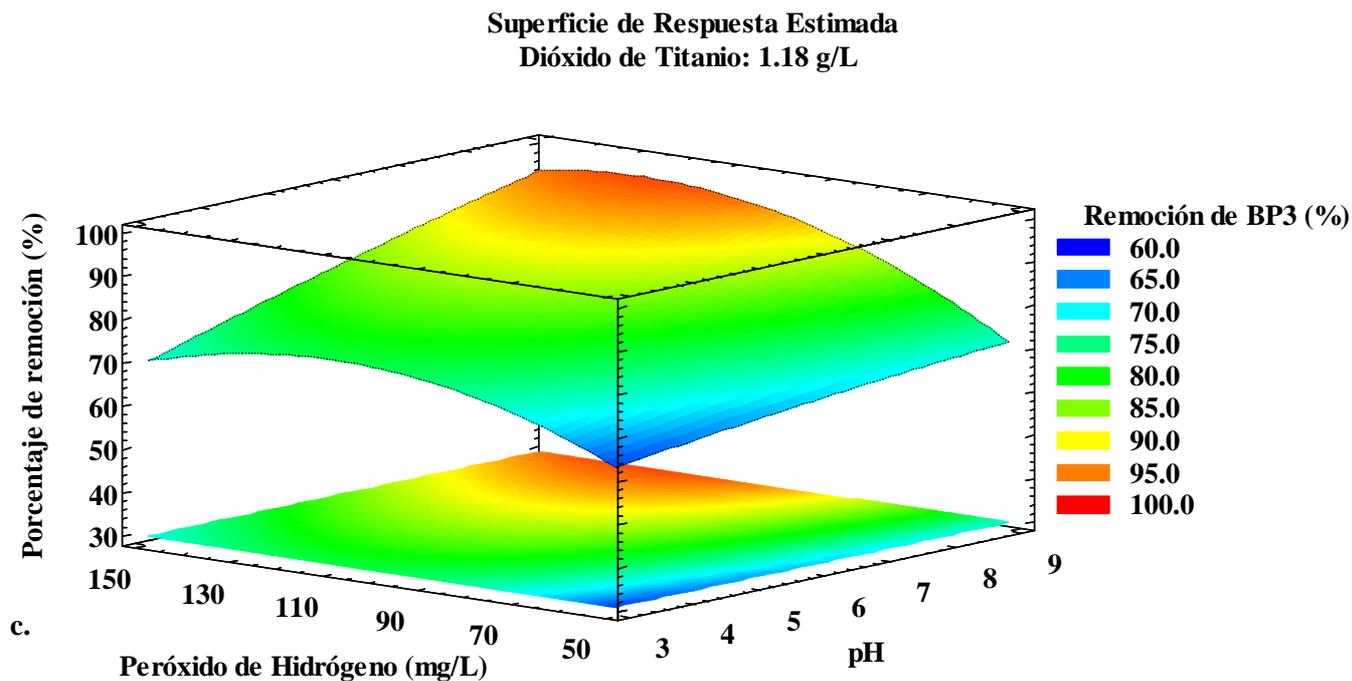


Figura 99 Superficie de respuesta y superficie de contorno estimadas para la degradación de BP3 empleando fotocatalisis heterogénea: a. Bajo concentración de H_2O_2 constante, b. Bajo pH constante y c. Bajo concentración de TiO_2 constante (concentración inicial de contaminante: 1.0 mg L^{-1} , temperatura: $35 \pm 2^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2} , tiempo de reacción: 30 minutos).

Adicionalmente, con el fin de examinar cuáles variables e interacciones afectan significativamente la remoción de cada BP, las Figuras 100, 101 y 102 corresponden a los diagramas de

Pareto correspondientes a la degradación de BP1, BP2 y BP3. En este sentido, de acuerdo a la Figura 100, las variables e interacciones que pueden ser consideradas como significativamente importantes para la degradación de BP1 empleando fotocatalisis heterogénea son en su orden, la concentración inicial de TiO_2 (B), la concentración de H_2O_2 (C) y el pH (A), todas ellas presentando un efecto positivo sobre el proceso.

En el caso de la BP2, el respectivo diagrama de Pareto indica que la dosis inicial de TiO_2 (B), la concentración de H_2O_2 (C), el valor cuadrático BB, el pH (A), el valor cuadrático de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno (CC), la interacción pH-concentración inicial de H_2O_2 (AC) y el factor AA son en su orden los factores/interacciones que presentan un efecto significativo sobre el proceso de remoción del compuesto. De éstos, los valores individuales de cada parámetro (B, C y A) y la interacción AC presentan una influencia positiva.

Finalmente, para el caso de la benzofenona-3, la Figura 102 indica que las variables que afectan significativamente su remoción bajo el sistema fotocatalítico empleado, son la concentración inicial de TiO_2 (B), el pH (A), la dosis inicial de H_2O_2 (C), lo valores cuadráticos BB y CC, y la interacción pH-concentración inicial de H_2O_2 (AC), donde a excepción de los valores cuadráticos, el resto de factores presentan efectos significativos positivos sobre el proceso de eliminación del sustrato.

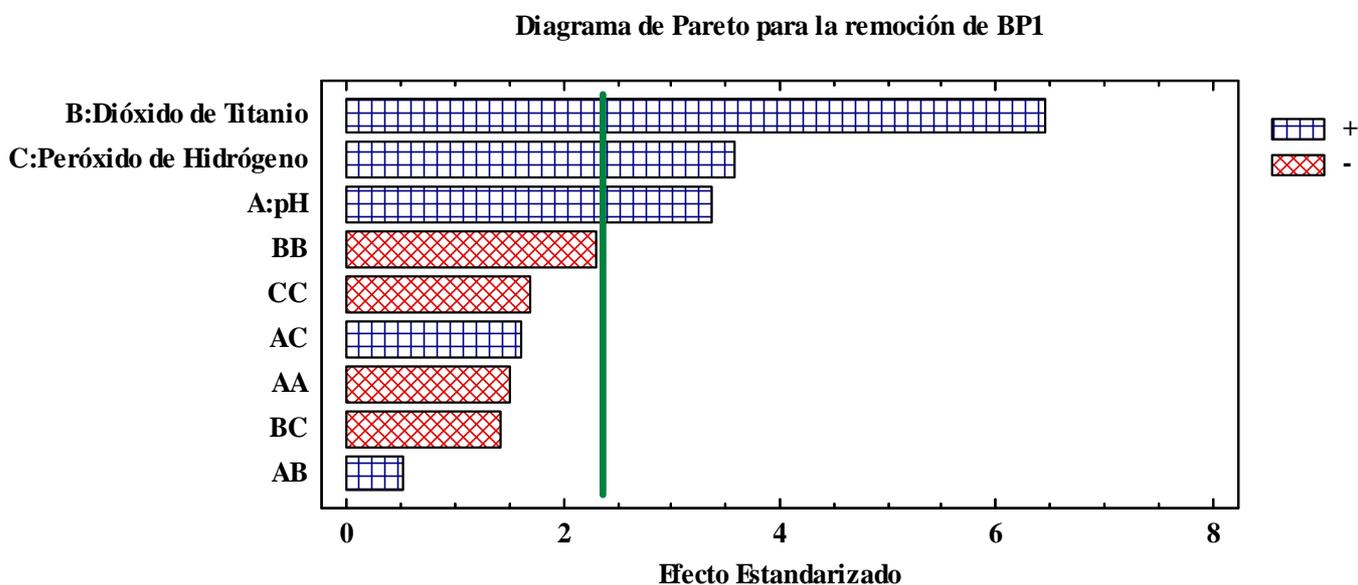


Figura 100 Diagrama de Pareto para la degradación de BP1 empleando fotocatalisis heterogénea (concentración inicial de contaminante: 1.0 mg L^{-1} , temperatura: $35 \pm 2^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2} , tiempo de reacción: 30 minutos).

Diagrama de Pareto para la remoción de BP2

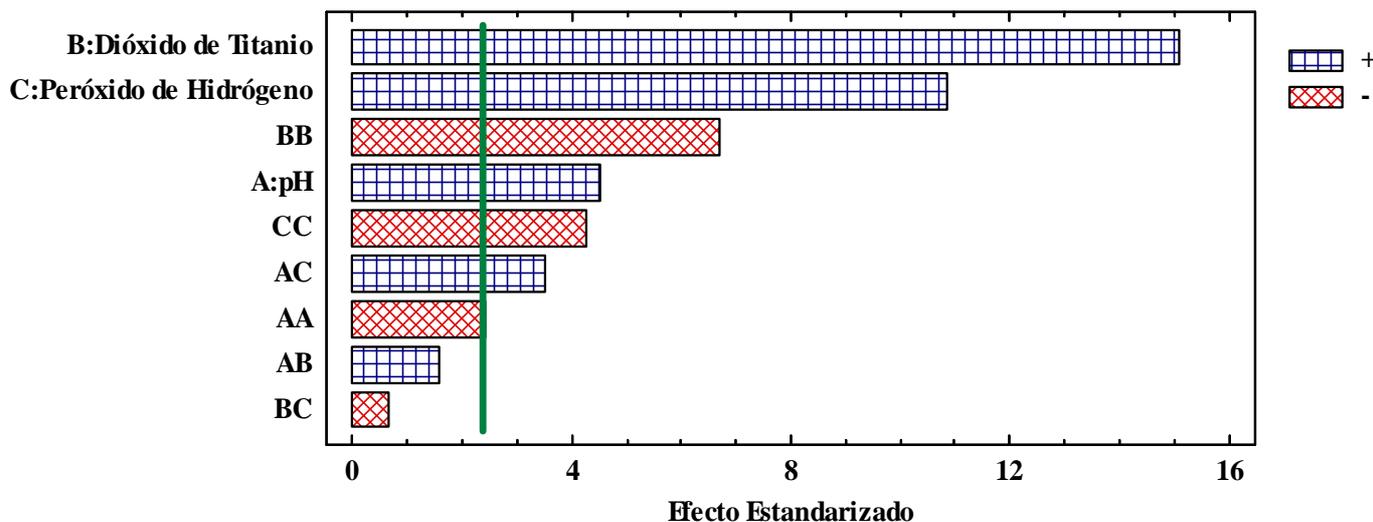


Figura 101 Diagrama de Pareto para la degradación de BP2 empleando fotocatalisis heterogénea (concentración inicial de contaminante: 1.0 mg L^{-1} , temperatura: $35 \pm 2^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2} , tiempo de reacción: 30 minutos).

Diagrama de Pareto para la remoción de BP3

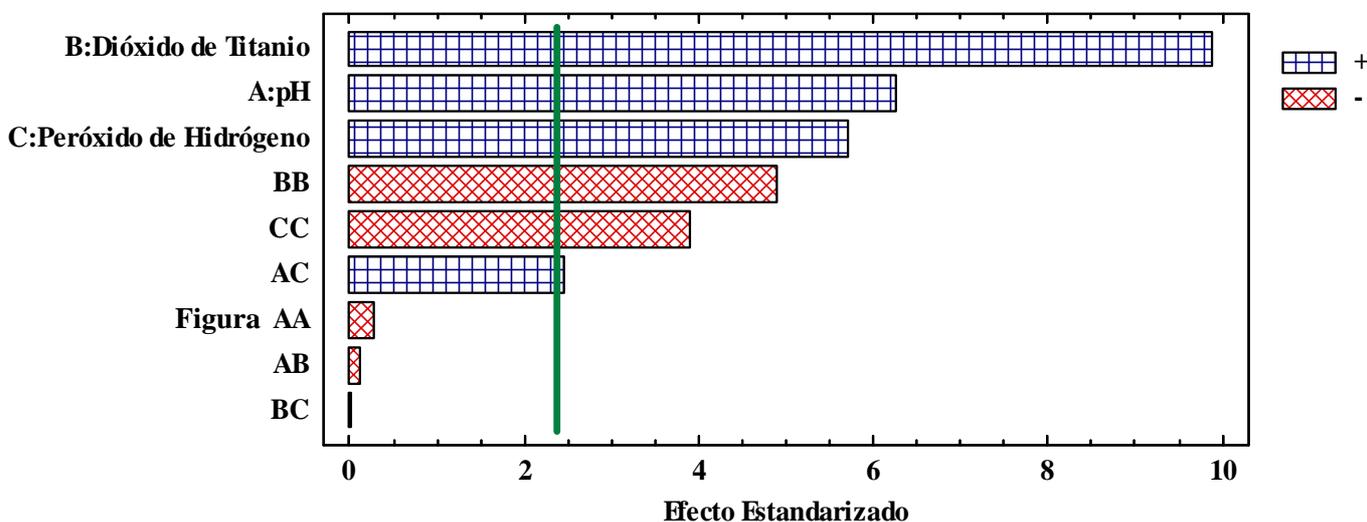


Figura 102 Diagrama de Pareto para la degradación de BP3 empleando fotocatalisis heterogénea (concentración inicial de contaminante: 1.0 mg L^{-1} , temperatura: $35 \pm 2^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2} , tiempo de reacción: 30 minutos).

Los resultados expuestos indican que en el caso de la fotocatalisis heterogénea, al igual que en los tratamientos empleando el proceso foto-Fenton, la remoción de cada benzofenona está vinculada

con la naturaleza de la misma, e incluso independientemente de que pertenezcan a una misma familia orgánica el tipo de ambiente químico y la estructura del compuesto son determinantes a la hora de aclarar el tipo de influencia que tienen tanto los parámetros experimentales como las interacciones.

Con base en las superficies de respuesta y el diseño experimental propuesto fueron determinadas tres expresiones matemáticas (ecuaciones 42-44) que permiten relacionar cada factor de respuesta (porcentaje de degradación de cada BP luego de 30 minutos de tratamiento) con los factores e interacciones, cuyo efecto es significativo en el proceso.

$$\text{Degradación de BP1(\%)} = -16.42 + 6.43 \text{ pH} + 56.26[\text{TiO}_2] + 0.55[\text{H}_2\text{O}_2] \quad (42)$$

$$\begin{aligned} \text{Degradación de BP2 (\%)} = \\ -8.30 + 4.57 \text{ pH} + 67.26[\text{TiO}_2] + 0.6427[\text{H}_2\text{O}_2] - 0.46[\text{pH}]^2 + 0.02[\text{pH}][\text{H}_2\text{O}_2] - 2.9 * 10^{-3}[\text{H}_2\text{O}_2]^2 - \\ 27.37[\text{TiO}_2]^2 \end{aligned} \quad (43)$$

$$\begin{aligned} \text{Degradación de BP3 (\%)} = -18.69 + 0.36 \text{ pH} + 74.50[\text{TiO}_2] + 0.86[\text{H}_2\text{O}_2] + 0.03[\text{pH}][\text{H}_2\text{O}_2] - 4.3 * \\ 10^{-3}[\text{H}_2\text{O}_2]^2 - 31.51[\text{TiO}_2]^2 \end{aligned} \quad (44)$$

Siendo $[\text{TiO}_2]$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]$ las concentraciones iniciales de dióxido de titanio (g L^{-1}) y de peróxido de hidrógeno (mg L^{-1}) respectivamente.

Los coeficientes de cada variable e interacción en las ecuaciones anteriores indican que clase de efecto tienen cada uno de éstos en el proceso de degradación de los contaminantes. De esta manera, en el caso de la BP1, la ecuación 42 indica que incrementos en los valores iniciales de cada parámetro influyen de manera positiva en la remoción del sustrato. Sin embargo, el respectivo diagrama de Pareto (Figura 100) indica que los valores cuadráticos de cada variable involucrada tienen un efecto estandarizado negativo sobre la reacción, lo cual implicaría que las condiciones óptimas de cada variable serían valores intermedios, valores muy altos provocarían efectos inhibitorios en la eliminación del contaminante, tal y como fue mencionado previamente. En el caso de la BP2, la expresión polinómica 43 muestra que adicional a los efectos negativos generados por los términos $[\text{pH}]^2$, $[\text{TiO}_2]^2$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]^2$ que representan el decrecimiento en el porcentaje de degradación del compuesto debido a altas condiciones de cada factor, el coeficiente positivo de la interacción entre el valor del pH de la solución y la concentración inicial del peróxido de hidrógeno ($\text{pH-H}_2\text{O}_2$) indica la existencia de sinergia entre los efectos individuales de cada variable, lo cual estaría relacionado con el aumento en la generación de radicales hidroxilo, por un lado debido al incremento en la concentración de aniones OH^- (ligado a un aumento en el pH) y por otro al papel que juega el H_2O_2 evitando la recombinación de los pares electrón-hueco y la generación de diferentes especies oxidantes, lo cual promovería un aumento considerable en la eficiencia del proceso.

En el caso de la benzofenona-3, los coeficientes negativos de los valores cuadráticos de la concentración de H_2O_2 y TiO_2 representan que los valores óptimos de dichas variables serían intermedios respecto al rango evaluado y el coeficiente positivo de la interacción $pH-H_2O_2$ estaría asociado a los efectos sinérgicos previamente comentados.

Por último, las Figuras 103-105, ilustran la relación entre los resultados experimentales y aquellos determinados empleando las expresiones polinómicas. En general, puede apreciarse un buen ajuste entre ambos conjuntos de valores (coeficientes de determinación entre 93.61 % y 98.29 %), lo cual representa que efectivamente, las ecuaciones propuestas permiten determinar el porcentaje de degradación de cada analito bajo las condiciones de fotocatalisis heterogénea evaluadas en un tiempo de reacción de 30 minutos.

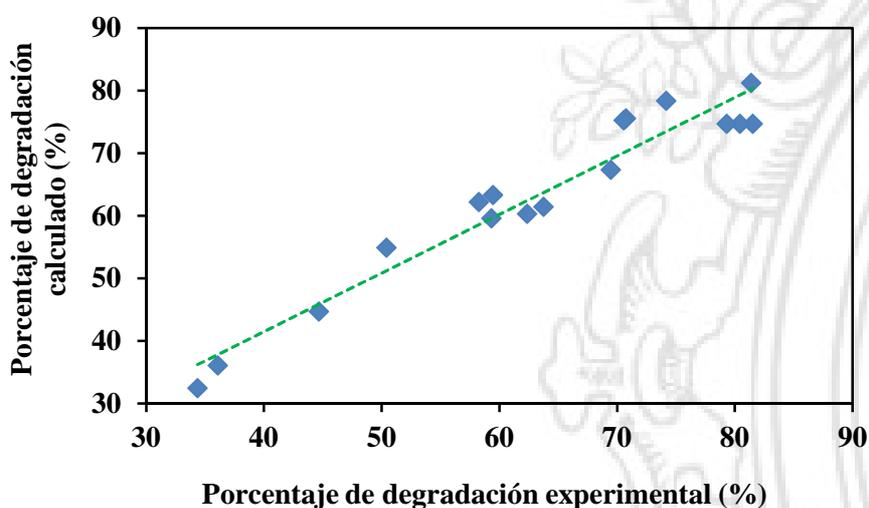


Figura 103 Relación entre los resultados experimentales y aquellos calculados con el modelo polinómico para la remoción de BP1 empleando fotocatalisis heterogénea.

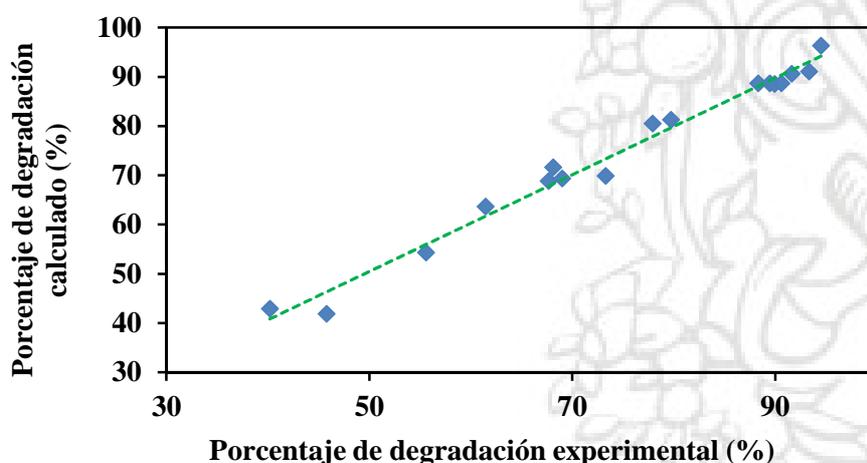


Figura 104 Relación entre los resultados experimentales y aquellos calculados con el modelo polinómico para la remoción de BP2 empleando fotocatalisis heterogénea.

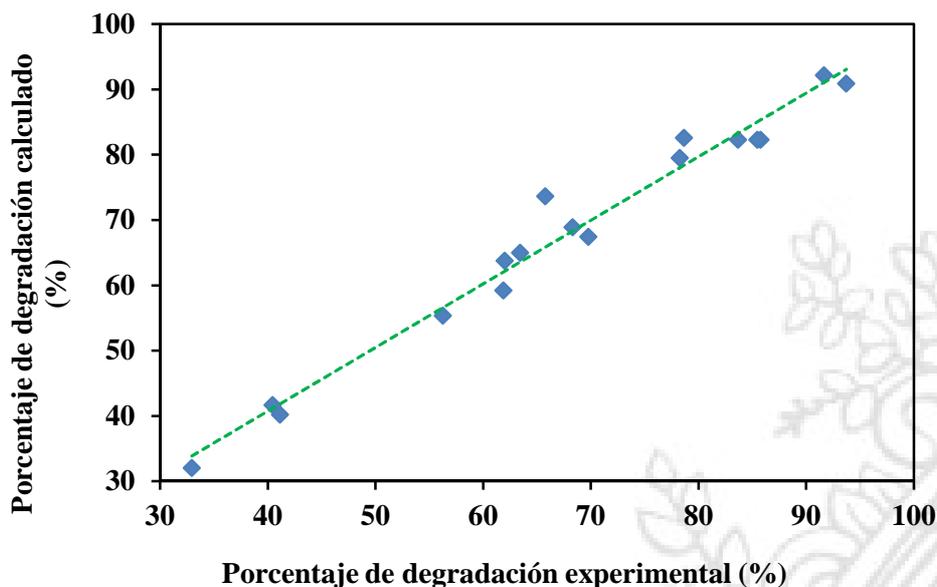


Figura 105 Relación entre los resultados experimentales y aquellos calculados con el modelo polinómico para la remoción de BP3 empleando fotocatalisis heterogénea.

De acuerdo a lo expuesto, en la Tabla 34 se presenta las condiciones que favorecen una máxima remoción de cada benzofenona, en el rango experimental evaluado.

Tabla 34 Nivel óptimo de cada factor para la remoción de BP empleando fotocatalisis heterogénea.

Compuesto	Factor	Valor óptimo
Benzofenona-1	pH	8.5
	Concentración TiO_2 (g L^{-1})	1.3
	Concentración H_2O_2 (mg L^{-1})	130.8
Benzofenona-2	pH	8.5
	Concentración TiO_2 (g L^{-1})	1.2
	Concentración H_2O_2 (mg L^{-1})	143.1
Benzofenona-3	pH	9.0
	Concentración TiO_2 (g L^{-1})	1.2
	Concentración H_2O_2 (mg L^{-1})	127.4

5.2.5. Degradación de BP empleando condiciones óptimas

La remoción de cada compuesto fue llevada a cabo teniendo en cuenta las condiciones óptimas determinadas para cada uno de ellos, por un tiempo de reacción de 300 minutos. De esta forma, la Figura 106 permite apreciar que bajo las condiciones presentadas en la Tabla 34, luego de 60 minutos

de tratamiento la benzofenona-1 puede ser removida totalmente del sistema, mientras que empleando el sistema de fotocatalisis heterogénea con TiO_2 tradicional, pasados 300 minutos de reacción sólo un ~76 % del compuesto es eliminado, lo cual indica que la presencia de H_2O_2 promueve la degradación del compuesto dada su acción en contra de la recombinación de los pares e^-h^+ , y la generación de radicales hidroxilo. Adicionalmente, se hace evidente que existe una baja adsorción del sustrato sobre la superficie del catalizador y que el efecto individual de los tratamientos H_2O_2 , H_2O_2 /radiación, fotólisis e hidrólisis a pH 8.5 es bajo, por lo que se infiere que la acción conjunta de TiO_2 +Luz+ H_2O_2 es la principal responsable de la remoción del analito, debido principalmente a la generación de radicales y la promoción de procesos oxidativos en el sistema.

Situación similar sucedió con la BP2 (Figura 107), bajo el sistema TiO_2 /Luz/ H_2O_2 (condiciones óptimas) un 100 % del compuesto fue removido luego de 60 minutos de tratamiento, y bajo el sistema convencional (TiO_2 /Luz) cerca del 80 % del CE fue removido en 300 minutos, lo cual está relacionado con el efecto positivo ligado a la presencia de peróxido de hidrógeno en el sistema.

Para la benzofenona-3, los resultados de la degradación fotocatalítica bajo condiciones óptimas (Figura 108) permiten apreciar que la adsorción del contaminante sobre la superficie del catalizador es insignificante (~2%). Además, los experimentos de hidrólisis y fotólisis directa indican que después de 300 minutos de tratamiento, la eliminación de sustrato fue inferior al 3 %, lo cual es consistente con los datos reportados por Vione et al. [137]. Sin embargo, como se esperaba, la acción combinada de la radiación, TiO_2 y H_2O_2 conduce a la remoción del sustrato, implicando que después de 45 minutos de tratamiento se eliminara ~100 % de este. Por su parte, los resultados relacionados con el tratamiento Luz+ TiO_2 permiten apreciar el efecto positivo de la presencia de peróxido de hidrógeno en el sistema, de esta forma mientras bajo el proceso Radiación/ TiO_2 / H_2O_2 casi todo el compuesto es removido en 45 minutos, en el mismo intervalo de tiempo bajo el tratamiento radiación/ TiO_2 solamente un 62 % de BP3 es eliminado.

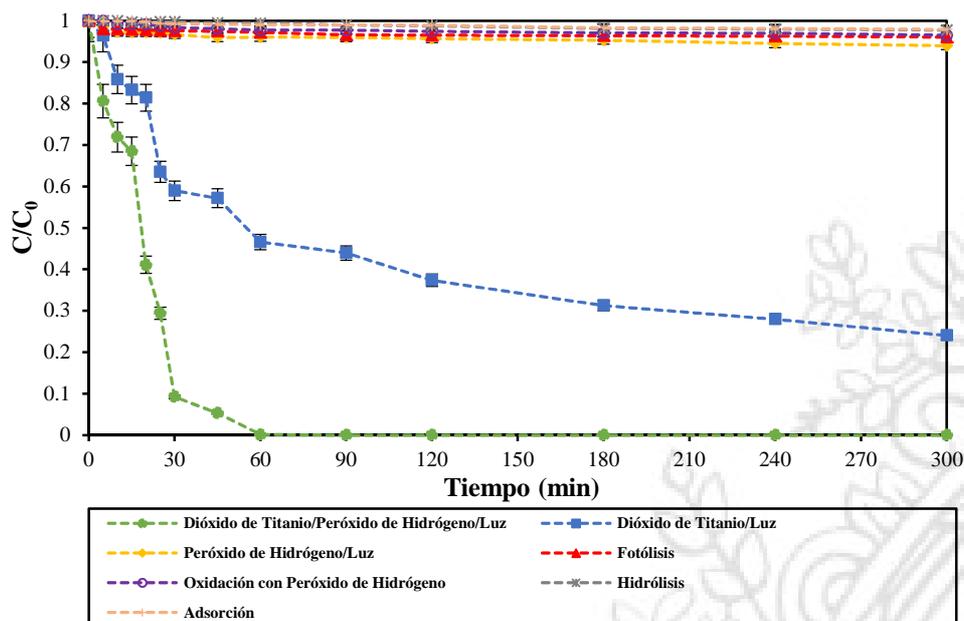


Figura 106 Remoción de BP1 bajo condiciones óptimas empleando fotocatalisis heterogénea (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L^{-1} , TiO_2 : 1.3 g L^{-1} , H_2O_2 : 130.8 mg L^{-1} , pH: 8.5, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

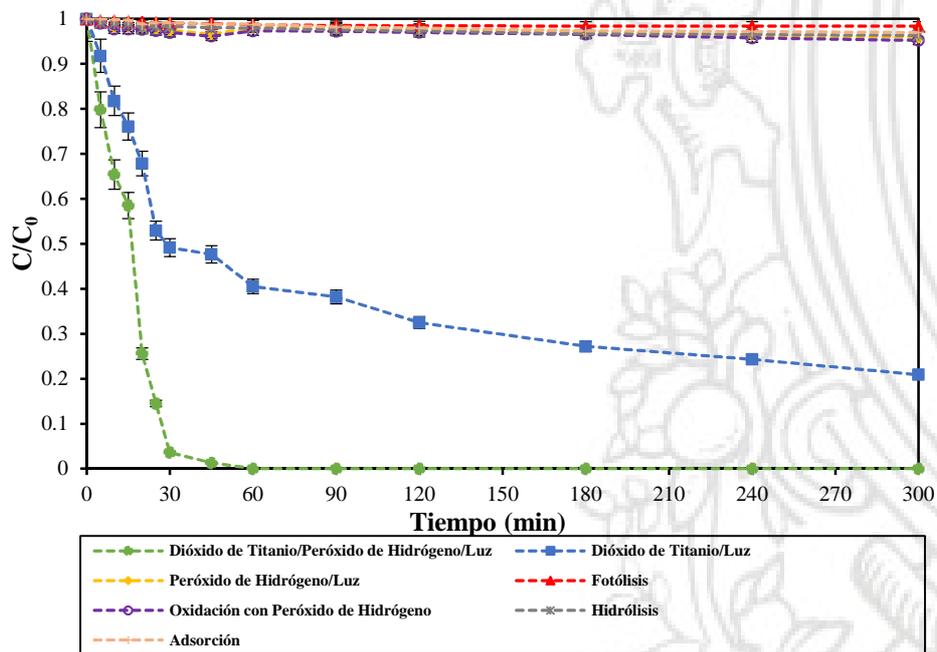


Figura 107 Remoción de BP2 bajo condiciones óptimas empleando fotocatalisis heterogénea (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L^{-1} , TiO_2 : 1.2 g L^{-1} , H_2O_2 : 143.1 mg L^{-1} , pH: 8.53, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

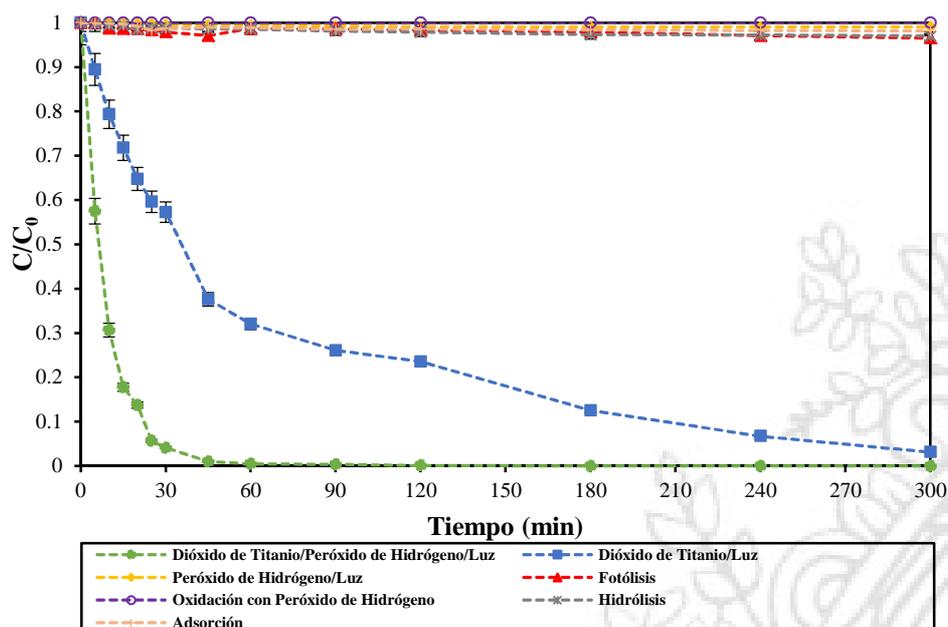


Figura 108 Remoción de BP3 bajo condiciones óptimas empleando fotocatalisis heterogénea (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L^{-1} , TiO_2 : 1.2 g L^{-1} , H_2O_2 : 127.4 mg L^{-1} , pH: 9.0, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

Lo anterior, permite inferir que dada la baja adsorción de cada BP sobre la superficie de catalizador y el poco porcentaje de degradación bajo fotólisis, hidrólisis y oxidación con H_2O_2 y H_2O_2 /radiación, los radicales hidroxilo serían la principal especie responsable en la eliminación de los sustratos. De esta manera, con el fin de aclarar el mecanismo de reacción, fueron llevados experimentos bajo la presencia de isopropanol y en medio orgánico (acetonitrilo como solvente). Es así como las Figuras 109, 110 y 111 indican que empleando un medio no acuoso, la eliminación de cada analito fue menor al 5 % por lo que se puede inferir que su oxidación por los huecos generados luego de la foto-excitación del semiconductor es poco significativa. Adicionalmente, la disminución del grado de eliminación de cada BP provocada por la presencia de i-PrOH estaría asociada al efecto “captura” debido a la reacción entre los $\text{OH}\cdot$ y el alcohol como ya ha sido comentado previamente, por lo que de este modo, se corroboraría que bajo las condiciones experimentales evaluadas, los radicales libre hidroxilo son los principales agentes responsables de la oxidación de los sustratos. Estos resultados son consistentes con los reportes de varios autores que indican que a pH alcalinos, los $\text{OH}\cdot$ son las especies con mayor participación en la degradación de diferentes tipos de compuestos orgánicos, mientras que en medio ácidos, la participación de los h^+ sería más significativa [28,103,120,130].

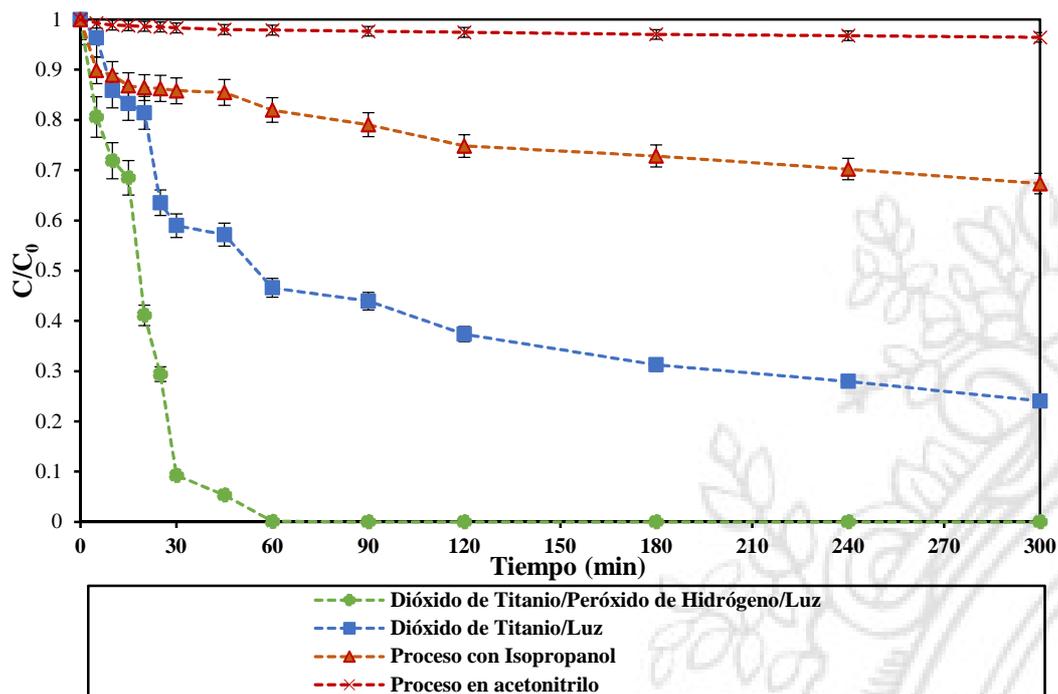


Figura 109 Remoción de BP1 bajo la presencia de isopropanol y acetonitrilo (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L⁻¹, TiO₂: 1.3 g L⁻¹, H₂O₂: 130.8 mg L⁻¹, pH: 8.5, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m⁻²).

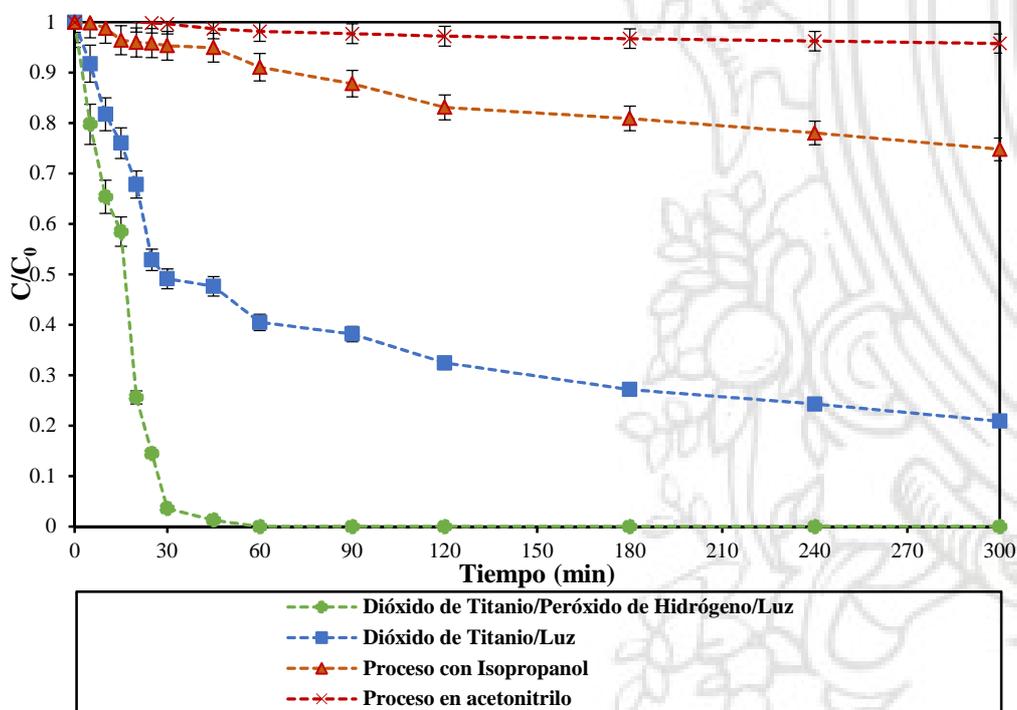


Figura 110 Remoción de BP2 bajo la presencia de isopropanol y acetonitrilo (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L⁻¹, TiO₂: 1.2 g L⁻¹, H₂O₂: 143.1 mg L⁻¹, pH: 8.5, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m⁻²).

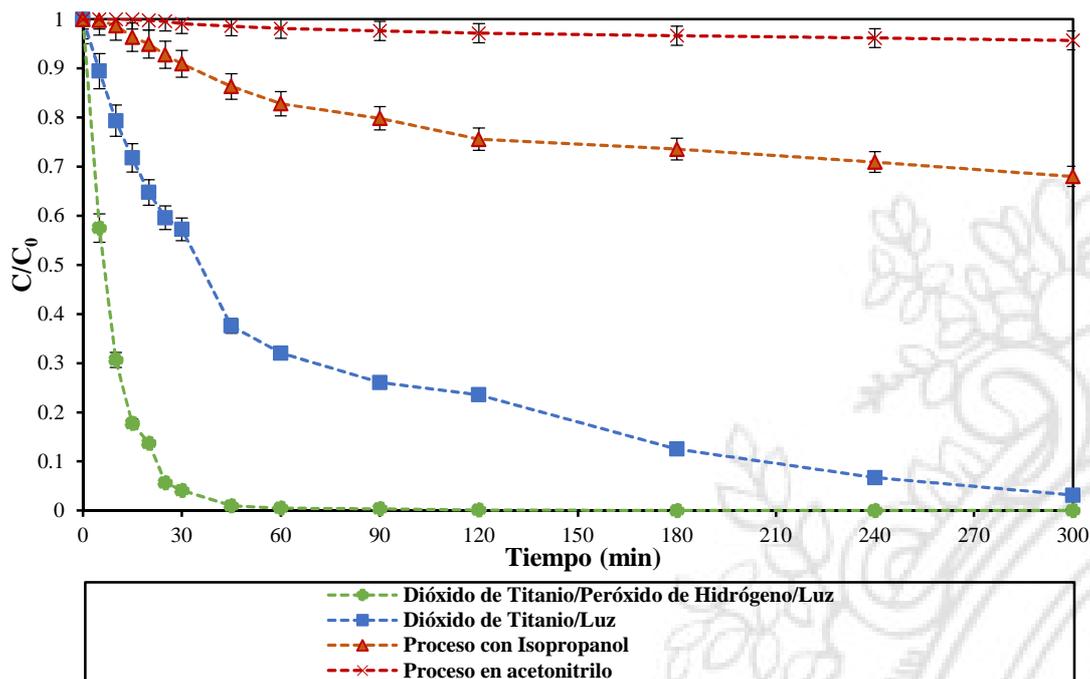


Figura 111 Remoción de BP3 bajo la presencia de isopropanol y acetonitrilo (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L^{-1} , TiO_2 : 1.2 g L^{-1} , H_2O_2 : 127.4 mg L^{-1} , pH: 9.0, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

5.2.6. Estudio de los efectos sinérgicos

La sinergia de la acción conjunta de los procesos TiO_2/Luz y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Luz}$ en la remoción de los compuestos tipo benzofenona fue evaluada considerando la ecuación 38. Así, la Figura 112 presenta los porcentajes de degradación de cada compuesto luego de 45 minutos de reacción. Los valores de Si para el tratamiento de BP1, BP2 y BP3 fueron respectivamente, 2.02, 1.77 y 1.57 lo cual representa que bajo las condiciones óptimas de tratamiento, se alcanzan aumentos superiores al 50 % en la eliminación de cada compuesto en comparación con los resultados obtenidos bajo cada procedimiento de forma individual. Adicionalmente, se puede notar que el sistema de fotocátalisis heterogénea con TiO_2 convencional de forma separada es capaz de degradar mayor cantidad de cada analito en comparación con el sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Luz}$, esto significa que aunque el peróxido de hidrógeno es un agente oxidante fuerte [138], es necesaria la presencia de radiación lumínica con una longitud de onda menor a 300 nm o de calor para promover su descomposición y la formación de radicales con mayor potencial oxidativo que contribuyan en la remoción de los compuestos [138,139].

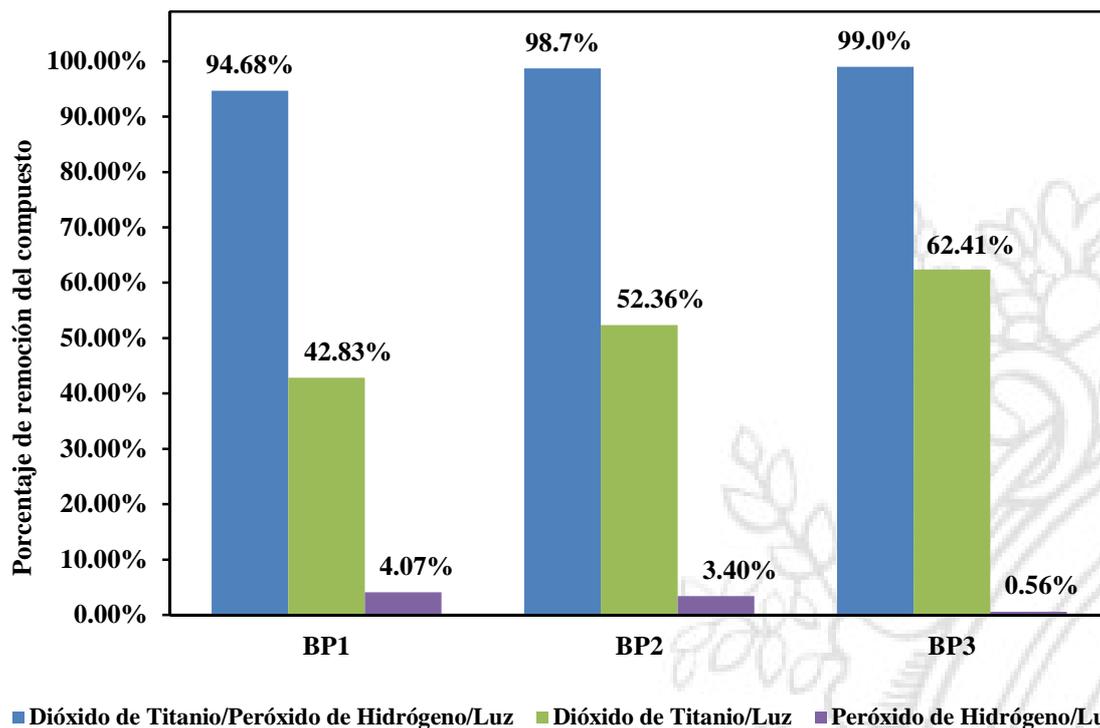


Figura 112 Porcentajes de remoción de BP1, BP2 y BP3 empleando TiO₂/H₂O₂/Luz, TiO₂/Luz y H₂O₂/Luz

5.2.7. Efecto de la concentración inicial del sustrato / Cinética de reacción

El efecto de la concentración inicial de cada BP en el proceso fotocatalítico fue evaluado, bajo las condiciones óptimas establecidas para cada compuesto, variando dicho parámetro en el rango 0.5-4.0 mg L⁻¹. De esta manera las Figuras 113, 114 y 115 presentan los resultados obtenidos en función del cambio de la concentración de cada analito durante 120 minutos de reacción. A partir de los gráficos puede deducirse que independientemente del valor de C₀ más de la mitad del sustrato es removido luego del mencionado tiempo de tratamiento, lo cual refleja que en esencia el sistema de fotocatalisis heterogénea empleado permite una disminución notable en el contenido de los contaminantes en el sistema.

Como en el caso de la degradación de alquil-parabenos, en el estudio de la cinética de reacción de las BP bajo diferentes condiciones de concentración inicial del analito, fue empleado el modelo Langmuir–Hinshelwood (LH) (ecuación 38) con el fin de describir la variación de la velocidad inicial de degradación en función de la concentración de equilibrio (correspondiente a C₀ dadas las bajas tasas de adsorción de cada CE sobre la superficie del catalizador). En este sentido la Figura 116 indica que en efecto el modelo L-H se ajusta adecuadamente a los datos experimentales (R² entre 0.9649 y 0.9906), por lo que los valores de cada variable involucrada en el modelo cinético son presentados en la Tabla 35.

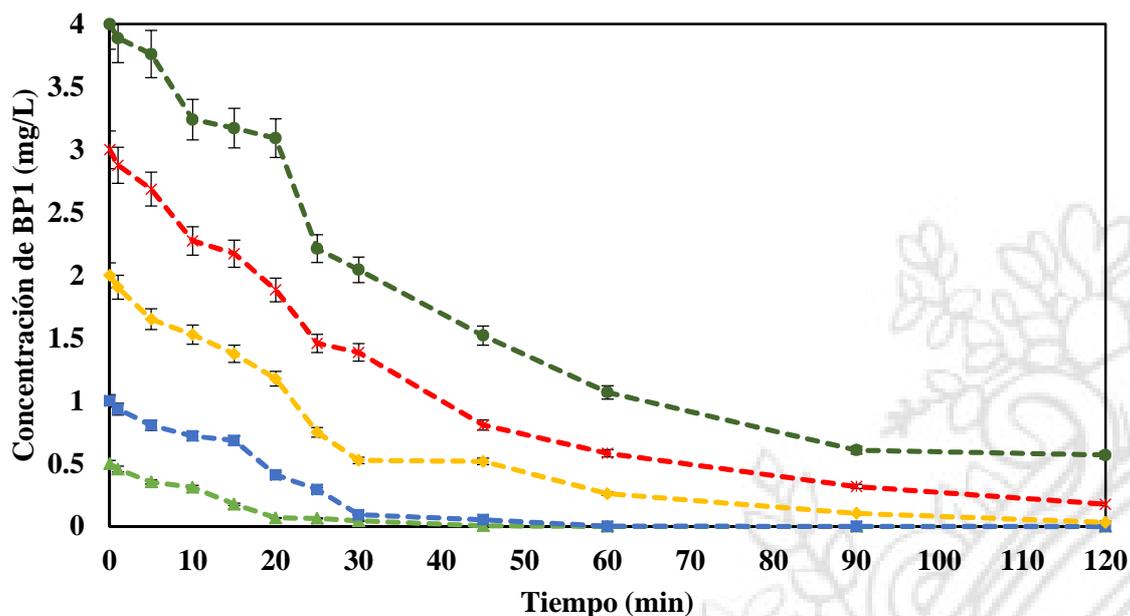


Figura 113 Efecto de la concentración inicial del contaminante en la degradación de BP1 empleando fotocatalisis heterogénea (TiO_2 : 1.3 g L^{-1} , H_2O_2 : 130.8 mg L^{-1} , pH: 8.5, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

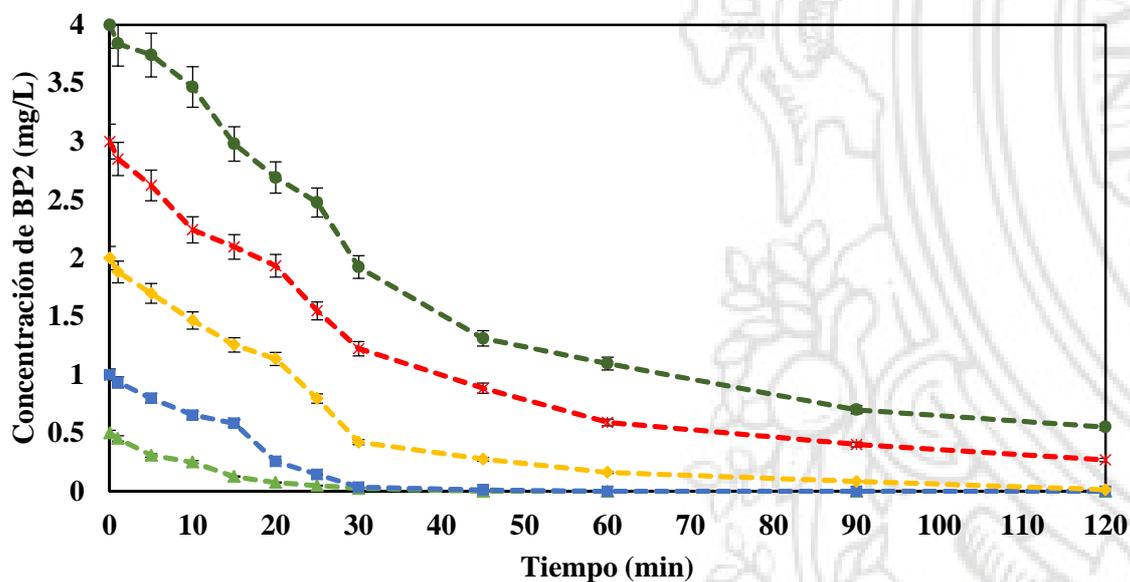


Figura 114 Efecto de la concentración inicial del contaminante en la degradación de BP2 empleando fotocatalisis heterogénea (TiO_2 : 1.2 g L^{-1} , H_2O_2 : 143.1 mg L^{-1} , pH: 8.5, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

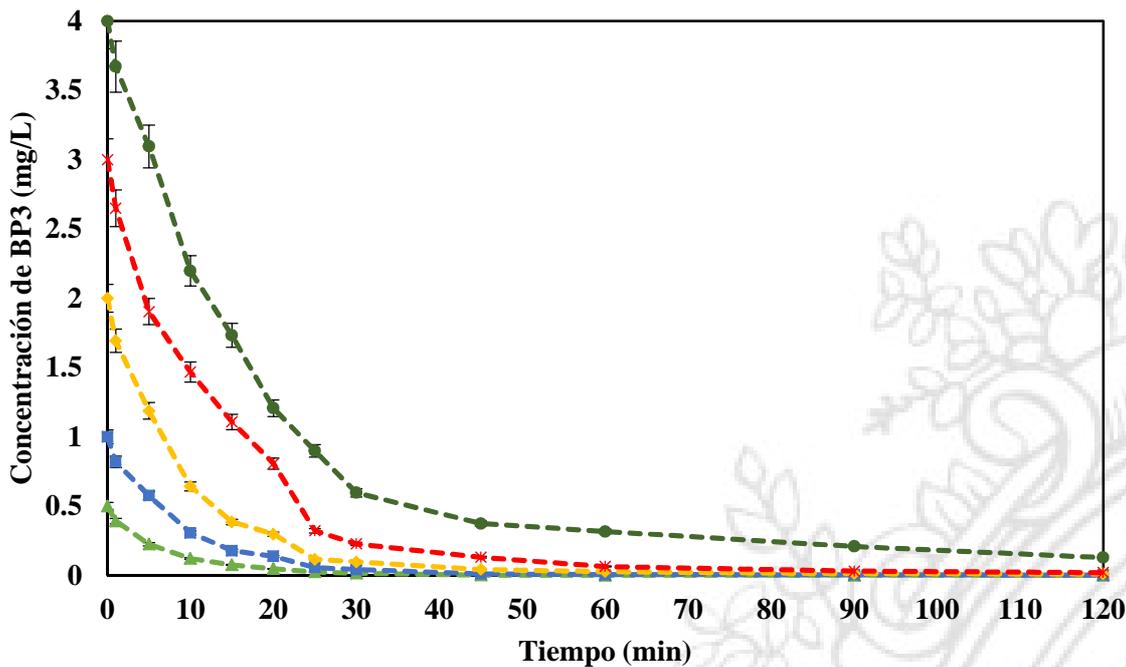
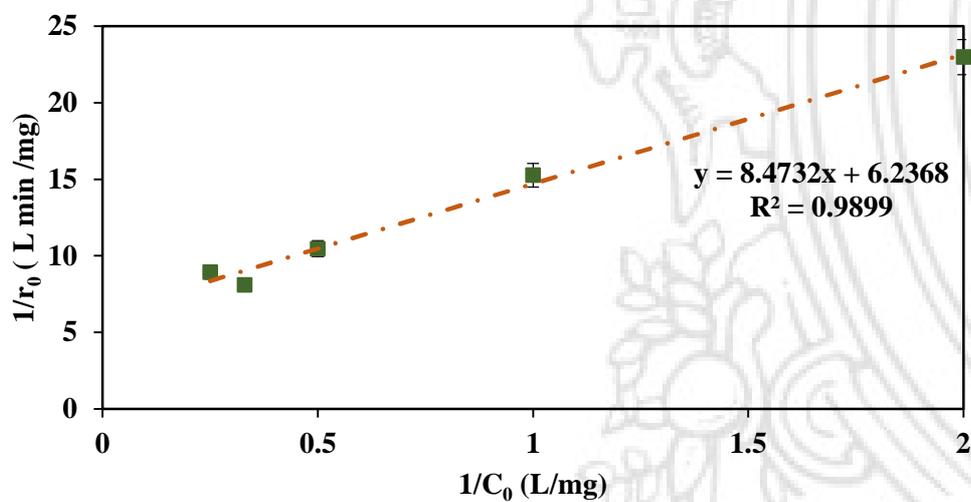
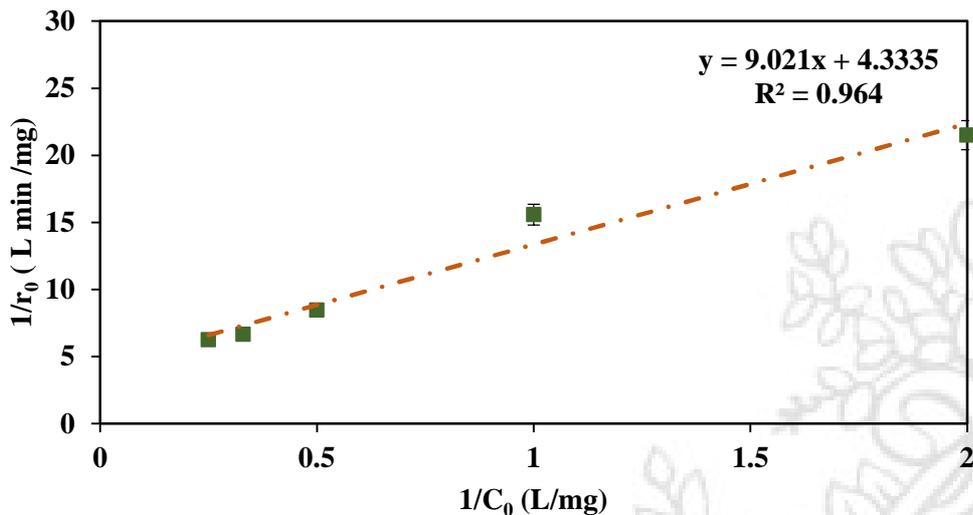


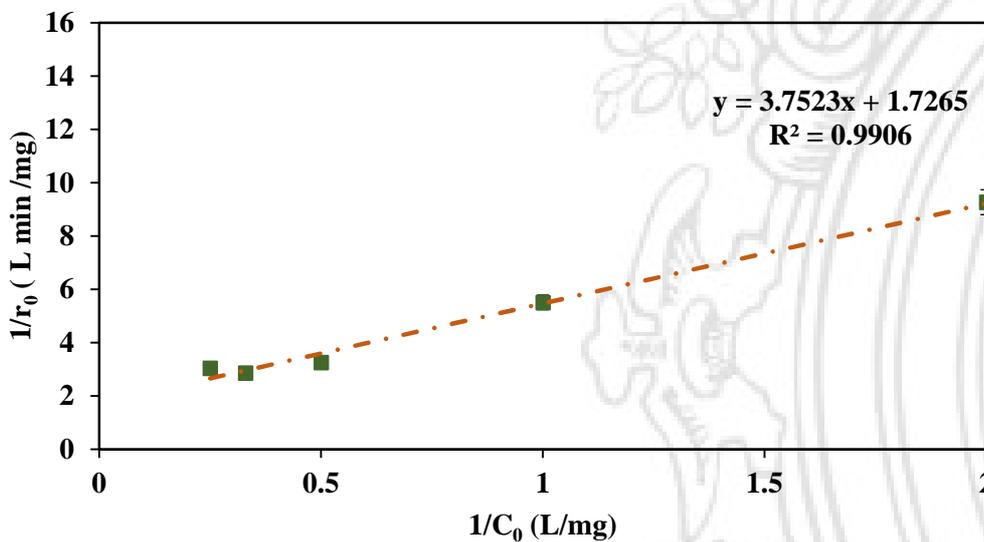
Figura 115 Efecto de la concentración inicial del contaminante en la degradación de BP2 empleando fotocatalisis heterogénea (TiO_2 : 1.2 g L^{-1} , H_2O_2 : 127.4 mg L^{-1} , pH: 9.0, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).



a.



b.



c.

Figura 116 Relación entre $1/C_0$ y $1/r_0$ en la degradación de BP empleando fotocatalisis heterogénea: a. Remoción de BP1 (TiO_2 : 1.3 g L^{-1} , H_2O_2 : 130.8 mg L^{-1} , pH: 8.5, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}), b. Remoción de BP2 (TiO_2 : 1.2 g L^{-1} , H_2O_2 : 143.1 mg L^{-1} , pH: 8.5, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}) y c. Remoción de BP3 (TiO_2 : 1.18 g L^{-1} , H_2O_2 : 127.4 mg L^{-1} , pH: 9.0, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

Tabla 35 Constantes del modelo Langmuir-Hinshelwood para la degradación de BP1, BP2 y BP3 empleando fotocatalisis heterogénea.

Compuesto	K_{LH} (L mg^{-1})	k_{LH} ($\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
Benzofenona-1	0.7362	0.1603
Benzofenona-2	0.4803	0.2308
Benzofenona-3	0.4601	0.5792

Adicionalmente, dadas las limitaciones del modelo LH en cuanto a la inclusión de los diferentes mecanismos que pueden llevarse a cabo en la remoción de compuestos orgánicos empleando fotocatalisis heterogénea, fue evaluado el ajuste de un modelo cinético de pseudo-primer orden con respecto a la concentración del sustrato (ecuación 40) con los datos experimentales obtenidos. De esta manera, las Figuras 117, 118 y 119 indican que en efecto la remoción de cada BP empleando fotocatalisis heterogénea con TiO_2 puede ser evaluada empleando un modelo cinético de pseudo-primer orden, con coeficientes de correlación entre 0.8356 y 0.9957.

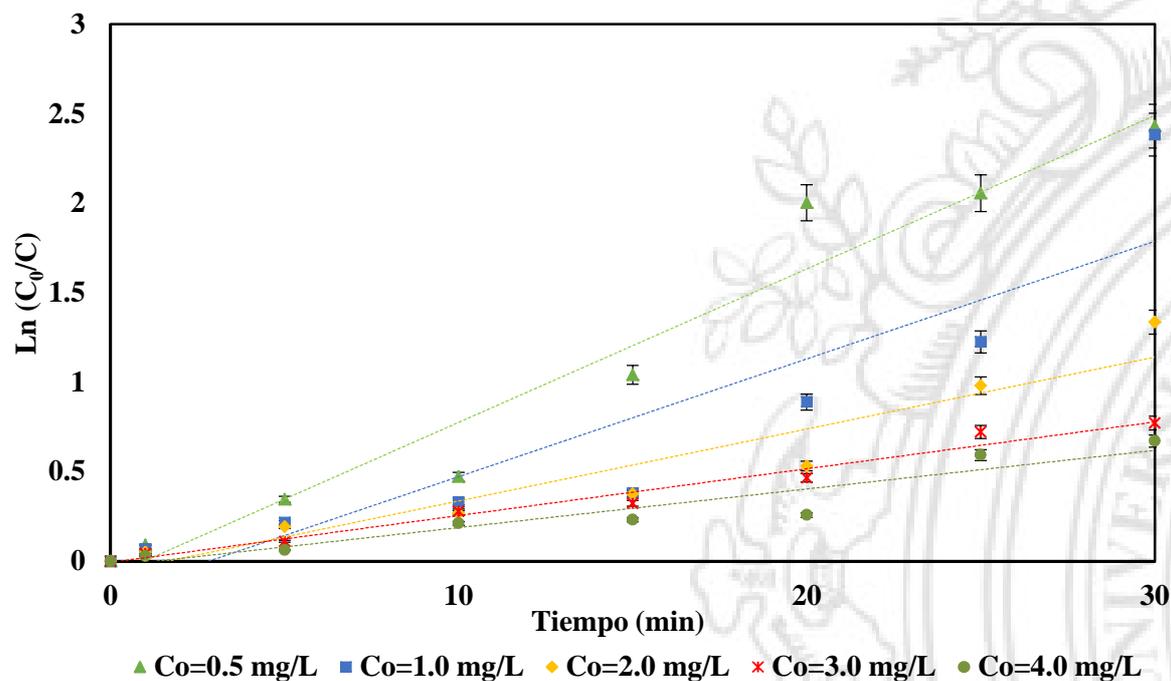


Figura 117 Relación entre $\ln(C_0/C)$ y tiempo en la degradación de BP1 empleando fotocatalisis heterogénea (TiO_2 : 1.3 g L^{-1} , H_2O_2 : 130.8 mg L^{-1} , pH: 8.5, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

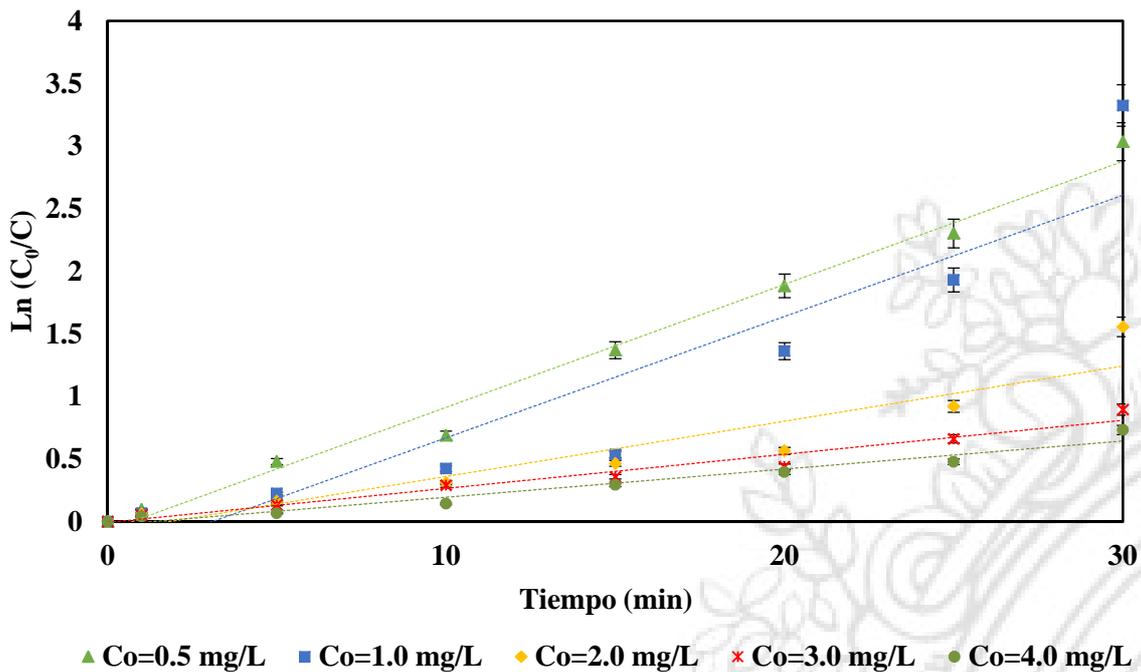


Figura 118 Relación entre $\ln(C_0/C)$ y tiempo en la degradación de BP2 empleando fotocatalisis heterogénea (TiO_2 : 1.2 g L^{-1} , H_2O_2 : 143.1 mg L^{-1} , pH: 8.5, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

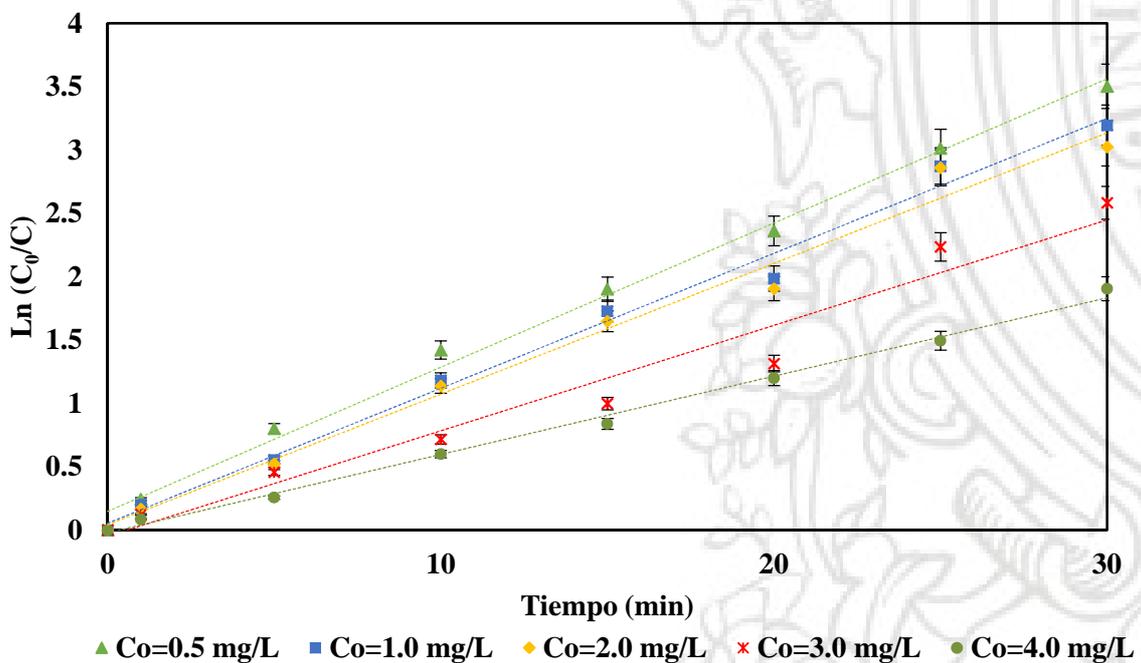
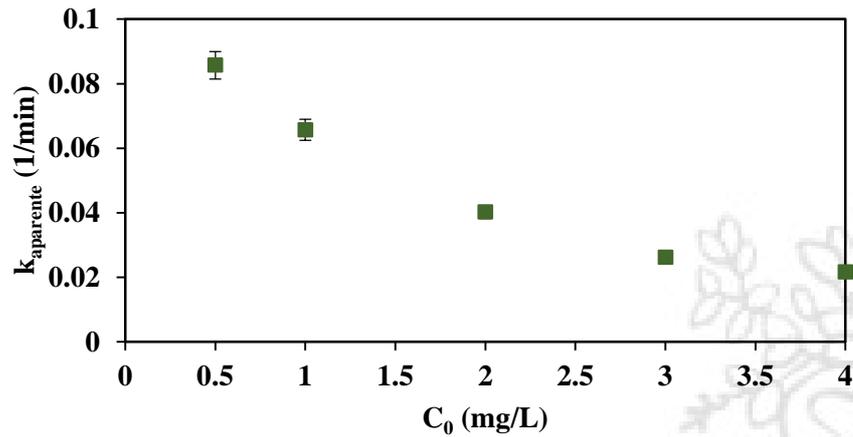


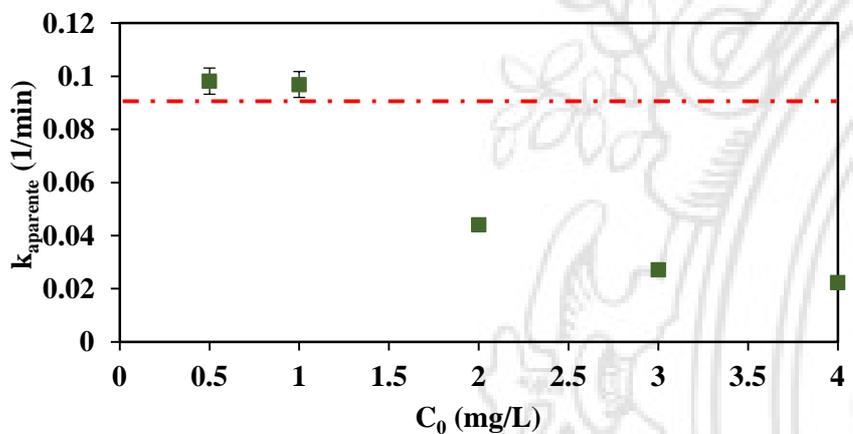
Figura 119 Relación entre $\ln(C_0/C)$ y tiempo en la degradación de BP2 empleando fotocatalisis heterogénea (TiO_2 : 1.2 g L^{-1} , H_2O_2 : 127.4 mg L^{-1} , pH: 9.0, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

A pesar del ajuste de los datos con un modelo cinético de pseudo-primer orden, la Figura 120 indica que la constante asociada de reacción es dependiente de la concentración inicial de cada sustrato, por lo que habría una desviación con respecto al mencionado orden de reacción. De esta forma, la Figura 120 a muestra que en el proceso de degradación de la BP1 aumentos en el valor de C_0 conducen a la reducción de k_{aparente} , lo cual estaría asociado con el hecho de que la cantidad de radicales $\text{OH}\cdot$ generados y presentes en el sistema sería la misma independientemente de que la concentración del analito se varíe, por lo que los $\text{OH}\cdot$ serían el reactivo limitante. En el caso de la BP2 (Figura 120 b) se aprecia que a concentraciones menores de 1 g mL^{-1} , la eliminación del compuesto cumple con una cinética de pseudo orden uno respecto a la concentración del analito, pero si se incrementa el valor de C_0 , tiene lugar una disminución en el valor de k_{aparente} toma lugar, lo cual estaría relacionado con el ya mencionado efecto de la concentración del radical $\text{OH}\cdot$. De forma similar la Figura 120 c indica que en el caso de la benzofenona-3, a concentraciones menores de 2 mg L^{-1} puede asumirse que la reacción fotocatalítica satisface una reacción de primer orden pero a condiciones de mayor C_0 , el efecto de la concentración del $\text{OH}\cdot$ afectaría el tipo de cinética que se lleva a cabo.

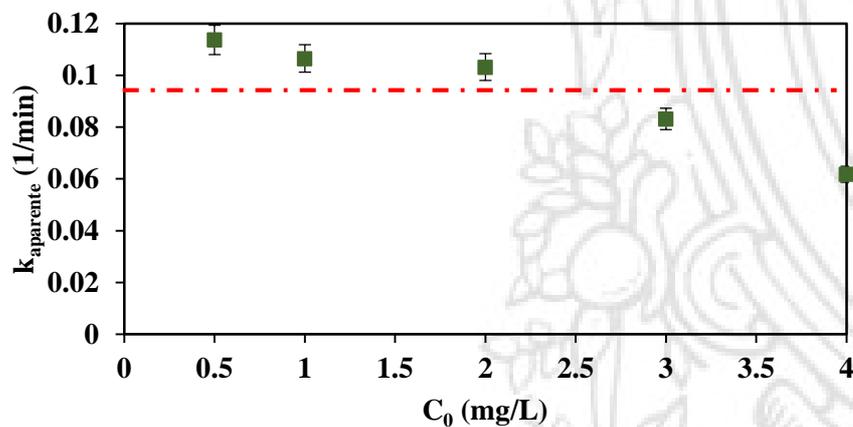
Si se tiene en cuenta la ecuación 41, que relaciona la conversión del contaminante en función de un constante de reacción de orden cero y la concentración inicial, los datos presentados en la Tabla 36 permiten observar que el decrecimiento en X no es proporcional al aumento de C_0 por lo que una cinética de orden cero tampoco describiría correctamente la eliminación de cada BP empleando fotocatalisis heterogénea. De esta forma puede inferirse que la remoción de BP1 bajo las condiciones de fotocatalisis heterogénea evaluadas, presenta una cinética entre primer orden y orden cero. Por su parte, la eliminación de BP2 y BP3 puede ser descrita adecuadamente por una cinética de pseudo-primer orden si la C_0 del sustrato es menor de 1 y 2 mg L^{-1} respectivamente, mientras que si se trabaja a condiciones mayores la remoción de las BP presenta un orden de reacción menor (entre orden cero y orden uno). De esta forma, si se tiene en cuenta que la concentración reportada de la BP en ríos lagos, sedimentos y efluentes de plantas de tratamiento es mucho menor a la empleada en esta investigación (partes por trillón) [140], es probable que la degradación de BP2 y BP3 en los diferentes cuerpos de agua y PTAR satisfaga un primer orden de reacción.



a.



b.



c.

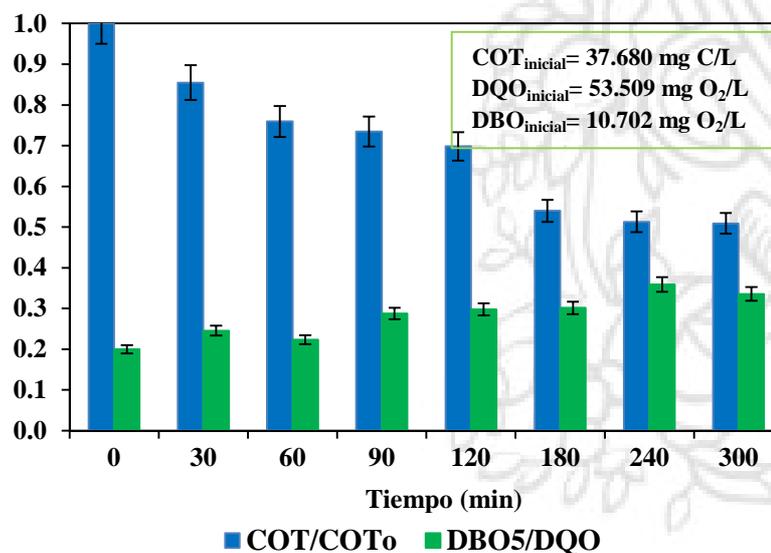
Figura 120 Relación entre $k_{aparente}$ y C_0 en la degradación de BP empleando fotocatalisis heterogénea: a. Remoción de BP1 (TiO_2 : 1.3 g L^{-1} , H_2O_2 : 130.8 mg L^{-1} , pH: 8.5, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}), b. Remoción de BP2 (TiO_2 : 1.2 g L^{-1} , H_2O_2 : 143.1 mg L^{-1} , pH: 8.5, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}) y c. Remoción de BP3 (TiO_2 : 1.2 g L^{-1} , H_2O_2 : 127.4 mg L^{-1} , pH: 9.0, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

Tabla 36 Conversiones a diferentes concentraciones de cada BP empleando fotocatalisis heterogénea (tiempo de reacción 30 minutos).

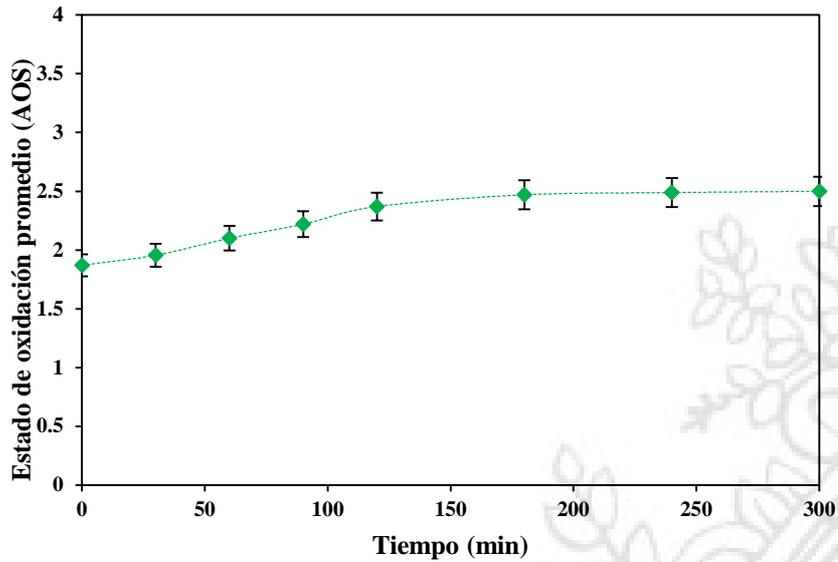
Compuesto	Conversión				
	C ₀ : 0.5 mg L ⁻¹	C ₀ : 1.0 mg L ⁻¹	C ₀ : 2.0 mg L ⁻¹	C ₀ : 3.0 mg L ⁻¹	C ₀ : 4.0 mg L ⁻¹
BP1	0.9120	0.9077	0.7370	0.5380	0.4890
BP2	0.9519	0.9640	0.7890	0.5920	0.5190
BP3	0.9698	0.9590	0.9514	0.9244	0.8510

5.2.8. Estudios de mineralización y biodegradabilidad

Las Figuras 121a, 122a y 123a representan la variación del contenido de carbono orgánico en cada proceso de remoción de las BP bajo estudio. De esta manera, puede apreciarse que en general luego de 300 minutos de tratamiento se obtuvieron porcentajes de mineralización entre ~50 % y el ~66 % lo cual indica que un notable porcentaje de la materia orgánica contenida en cada sistema es transformada en CO₂ y agua luego de los diferentes procesos de oxidación generados, lo cual junto con los datos del estado de oxidación promedio del carbono contenido en la solución (Figuras 121b, 122b y 123b) indican que bajo las condiciones de trabajo, se favorece la oxidación y posterior mineralización de los sustratos. Por su parte, la figuras mencionadas permiten apreciar que en términos del índice de biodegradabilidad el tratamiento TiO₂/H₂O₂/radiación lumínica condujo a un aumento considerable de la relación DBO₅/DQO lo cual representaría un incremento en la posibilidad de tratar cada sistema mediante el uso de procesos biológicos.

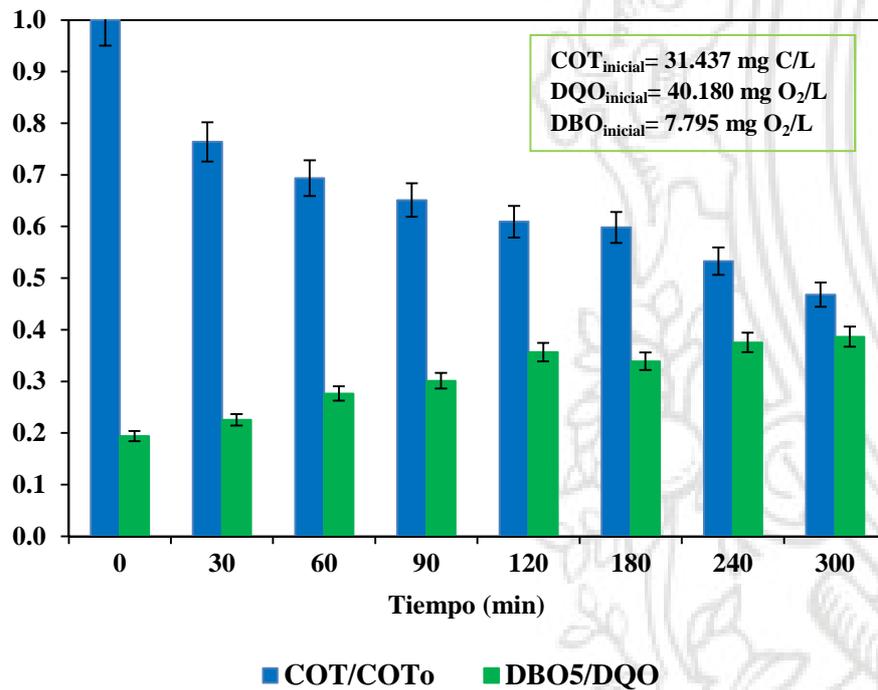


a.

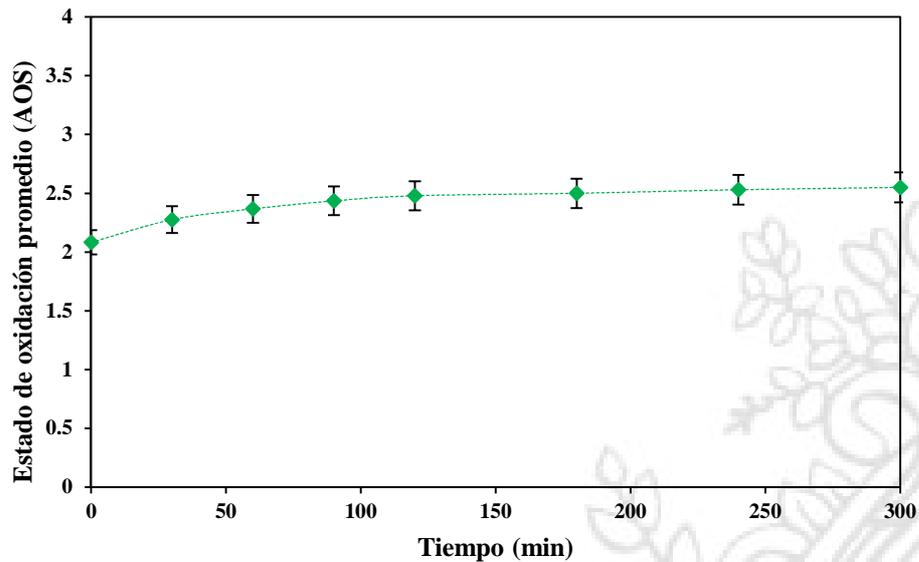


b.

Figura 121 a. Variación del COT y la razón DBO₅/DQO durante el proceso de remoción de BP1 empleando fotocatalisis heterogénea y b. Estado de oxidación promedio durante la reacción (concentración inicial del contaminante: 50.0 mg L⁻¹, TiO₂: 1.3 g L⁻¹, H₂O₂: 130.8 mg L⁻¹, pH: 8.5, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m⁻²).

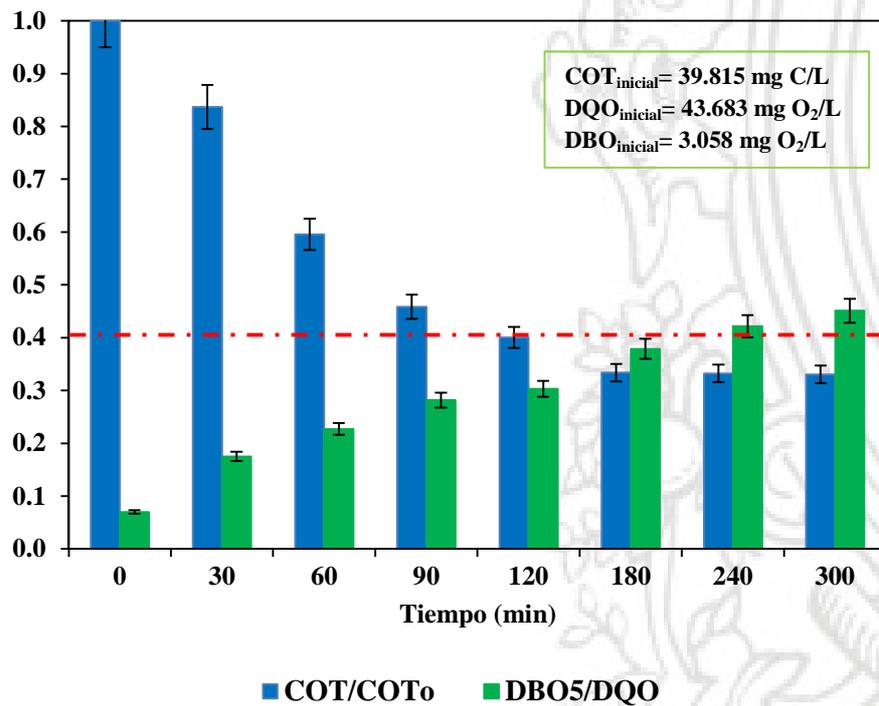


a.

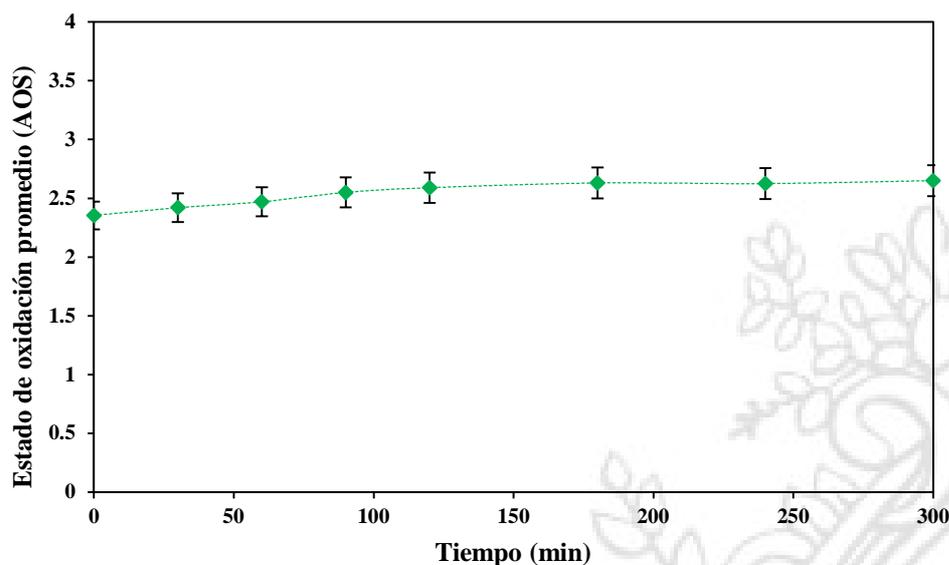


c.

Figura 122 a. Variación del COT y la razón DBO₅/DQO durante el proceso de remoción de BP2 empleando fotocatalisis heterogénea y b. Estado de oxidación promedio durante la reacción (concentración inicial del contaminante: 50.0 mg L⁻¹, TiO₂: 1.2 g L⁻¹, H₂O₂: 143.1 mg L⁻¹, pH: 8.5, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m⁻²).



a.



b.

Figura 123 a. Variación del COT y la razón DBO_5/DQO durante el proceso de remoción de BP3 empleando fotocátalisis heterogénea y b. Estado de oxidación promedio durante la reacción (concentración inicial del contaminante: 50.0 mg L^{-1} , TiO_2 : 1.2 g L^{-1} , H_2O_2 : 127.4 mg L^{-1} , pH: 9.0, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

5.2.9. Evaluación de la degradación de una mezcla de benzofenonas empleando fotocátalisis heterogénea a escala de laboratorio

La remoción de una mezcla de BP fue evaluada considerando el valor promedio de las condiciones bajo las cuales es viable obtener una mayor degradación de cada sustrato de forma individual. En este sentido, la Tabla 37 presenta las condiciones bajo las cuales fue evaluado el proceso de degradación de una mezcla con igual concentración de cada benzofenona (1 mg L^{-1}) empleando fotocátalisis heterogénea.

Tabla 37 Condiciones experimentales para la remoción de una mezcla de BP empleando fotocátalisis heterogénea.

Factor	Valor empleado
pH	8.7
Concentración de TiO_2 (g L^{-1})	1.2
Concentración H_2O_2 (mg L^{-1})	133.7

La Figura 124 corresponde al cambio de la concentración de cada BP evaluado de forma individual y en mezcla. Los datos presentados ponen en evidencia una disminución en el porcentaje de remoción de cada compuesto. Sin embargo, luego de 300 minutos de tratamiento un 100 % de degradación es alcanzado. En general estos resultados están relacionados con la ya comentada competencia entre las moléculas de cada sustrato por reaccionar con los radicales OH^\bullet generados foto-

químicamente, lo cual implicaría una reducción en la velocidad de degradación de cada BP y un aumento en el tiempo necesario para alcanzar una eliminación total de cada sustrato. La Tabla 38 ilustra en este sentido las velocidades iniciales de degradación (computada en los primeros 5 minutos de reacción) para cada caso, los cuales ilustran la respectiva disminución de r_0 en la mezcla para cada analito respecto a su remoción individual.

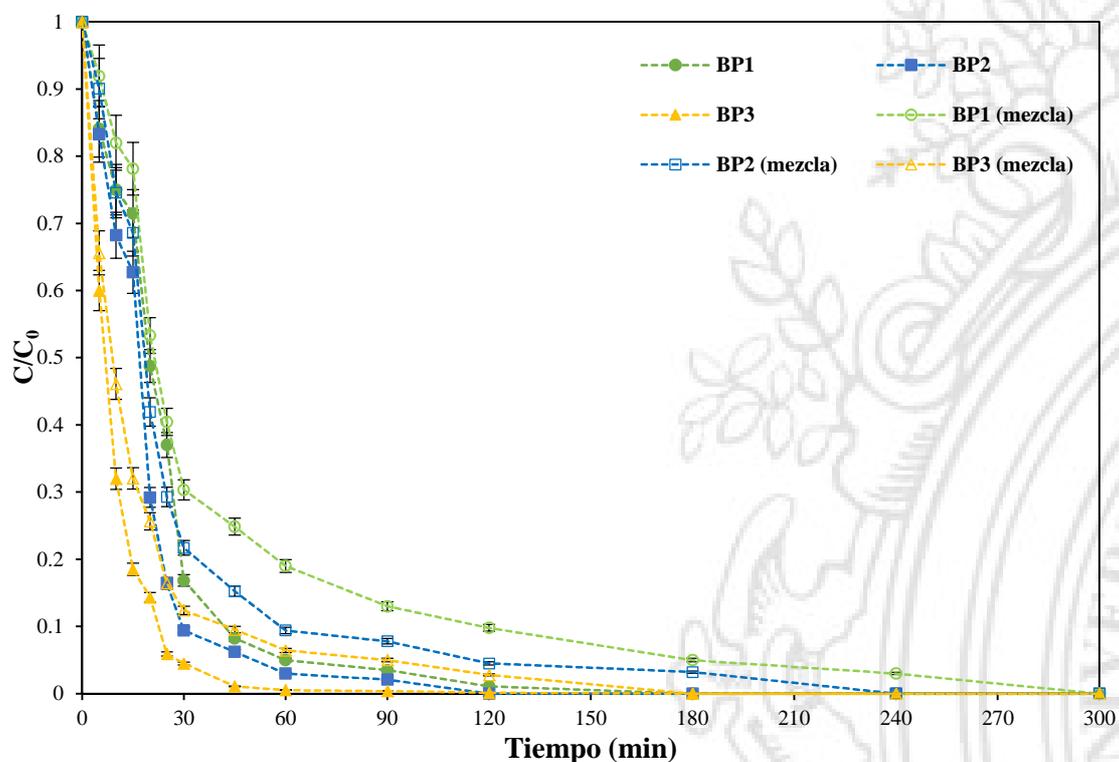


Figura 124 Degradación de una mezcla de BP empleando el proceso foto-Fenton (concentración inicial de cada contaminante: 1.0 mg L^{-1} , TiO_2 : 1.2 g L^{-1} , H_2O_2 : 133.7 mg L^{-1} , pH: 8.7, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

Tabla 38 Velocidades iniciales de degradación para una mezcla de BP empleando fotocatalisis heterogénea

Compuesto/Condición	Velocidad inicial de degradación ($\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
Benzofenona-1/Proceso individual	0.0318
Benzofenona-1/Mezcla	0.0162
Benzofenona-2/Proceso individual	0.0335
Benzofenona-2/Mezcla	0.0199
Benzofenona-3/Proceso individual	0.0800
Benzofenona-3/Mezcla	0.0688

Finalmente, la evaluación de la evolución del COT presente en la mezcla de BP y la variación en el índice de biodegradabilidad se presenta en la Figura 125, la cual indica que bajo el tratamiento propuesto cerca del 49 % del contenido de carbono orgánico fue reducido como producto de los diferentes procesos de oxidación generados, y que la biodegradabilidad de las muestras se aumenta notablemente. Además, un incremento en el estado de oxidación promedio (Figura 125b) indicaría que se estaría promoviendo un cambio en la naturaleza química de los intermediarios generados en la reacción y una subsecuente mineralización de la materia orgánica contenida.

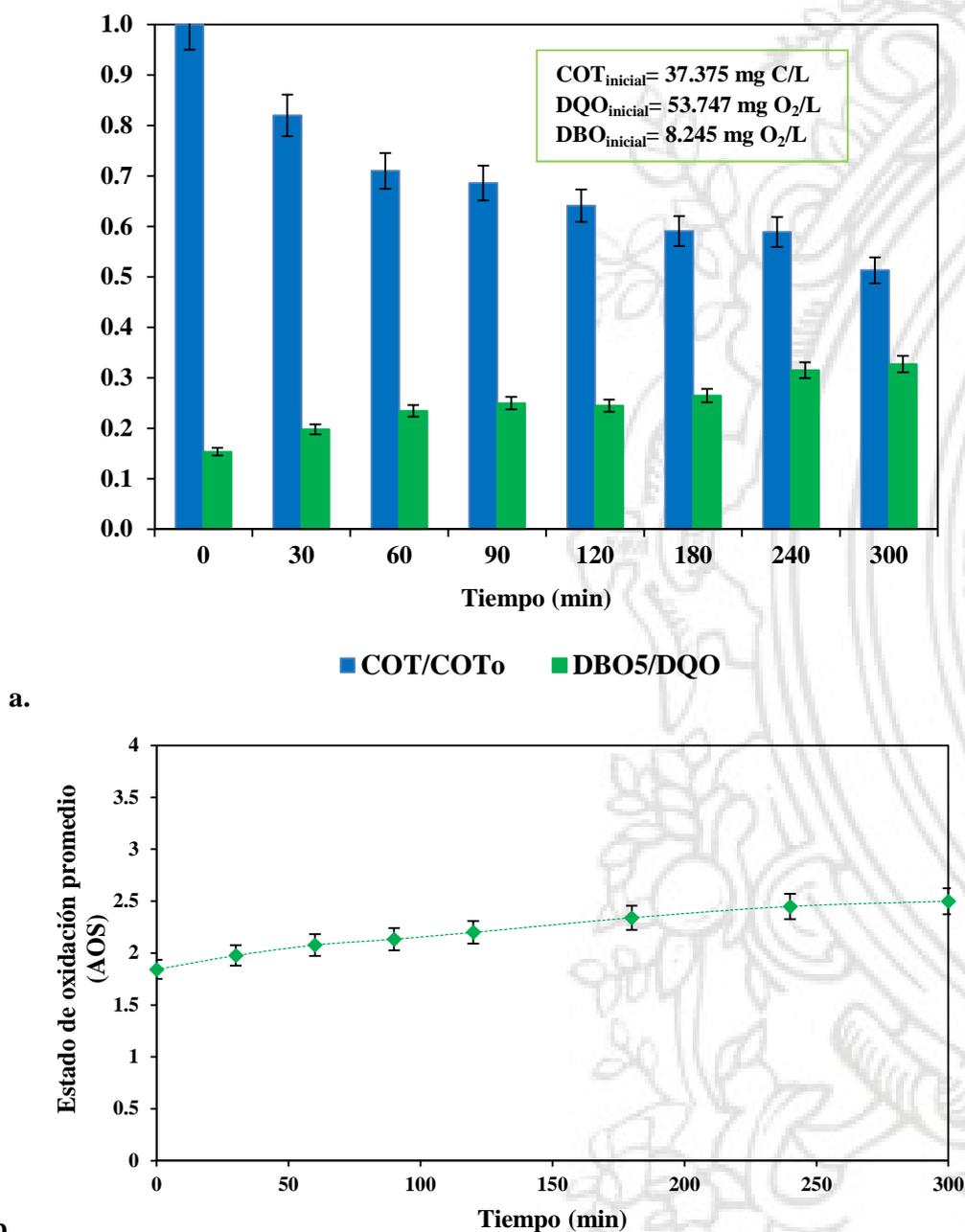


Figura 125 a. Variación del COT y la razón DBO5/DQO durante el proceso de remoción de una mezcla de BP empleando fotocatalisis heterogénea y **b.** Estado de oxidación promedio durante la reacción (concentración inicial de cada contaminante: 50.0 mg L⁻¹, TiO₂: 1.2 g L⁻¹, H₂O₂: 133.8 mg L⁻¹, pH: 8.7, temperatura: 35 °C, irradiancia: 350 W m⁻²).

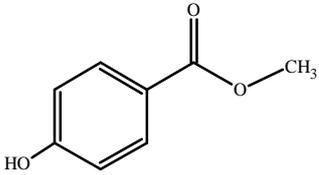
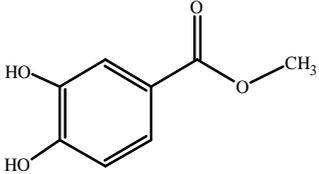
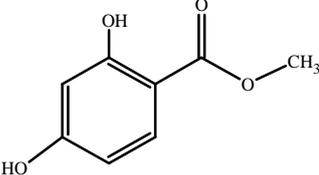
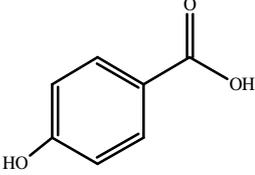
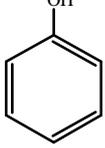
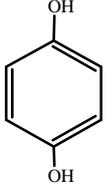
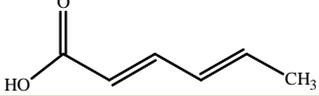
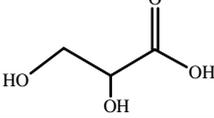
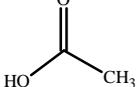
CAPÍTULO VI: IDENTIFICACIÓN DE SUBPRODUCTOS DE DEGRADACIÓN

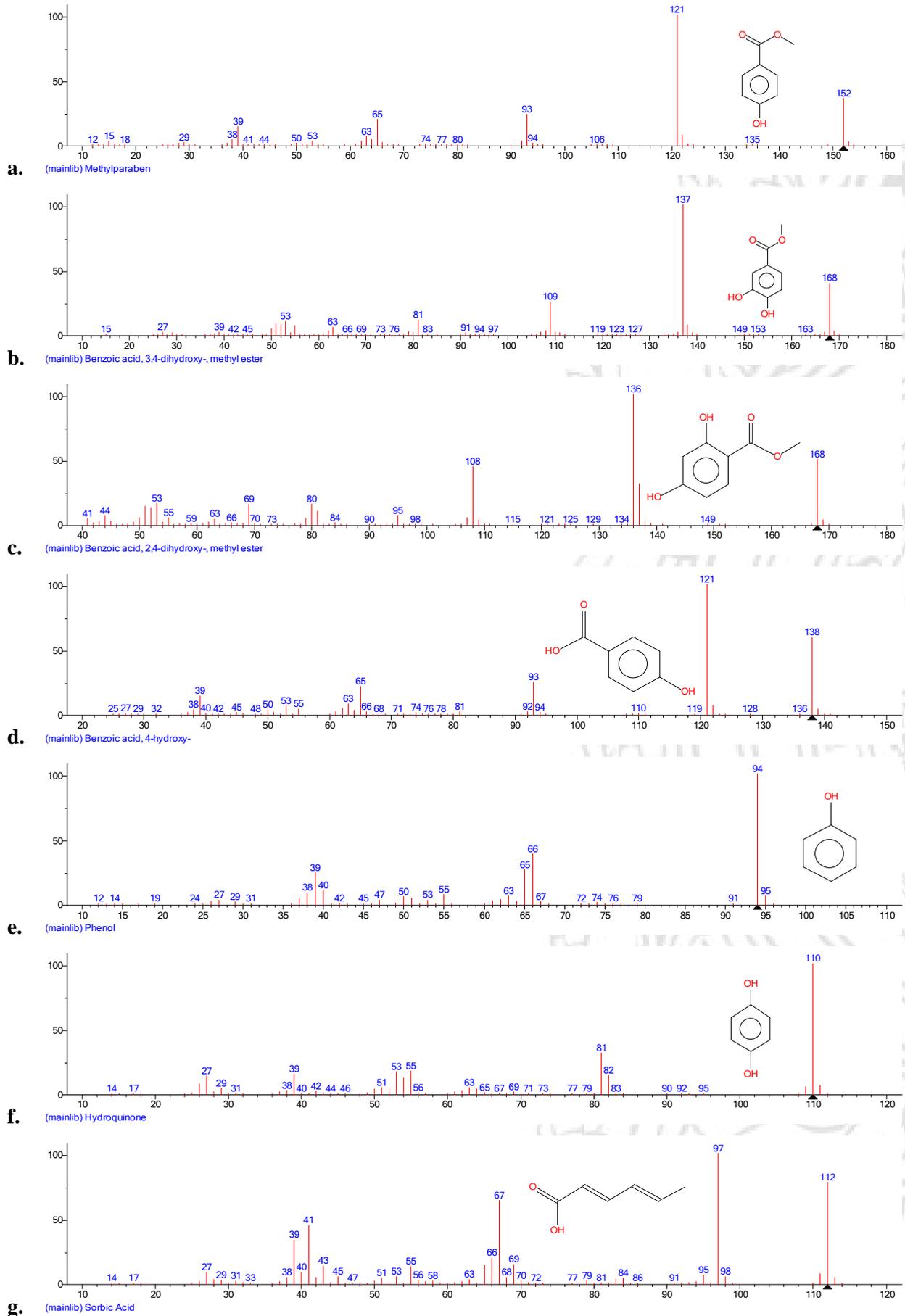
Con el propósito de identificar algunos de los subproductos de degradación de los compuestos bajo estudio empleando los procesos de oxidación avanzada foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea, fue empleada la técnica cromatográfica GC-MS, la cual facilitó la identificación de los principales intermediarios generados a lo largo de cada tratamiento. Además, relacionando el área de cada pico cromatográfico y su variación en cada una de las muestras analizadas se determinó la concentración normalizada de cada subproducto, en este sentido, con el fin de minimizar los efectos generados por la sensibilidad del equipo y las señales obtenidas, fueron adicionados los estándares internos etilparabeno-D4 y benzofenona-D10 a cada muestra. Una vez identificados los respectivos productos de oxidación, se propusieron las probables rutas de reacción. Cabe resaltar que tal y como fue discutido en capítulos anteriores, los resultados obtenidos indican que el radical hidroxilo es el principal agente oxidante tanto en los sistemas de foto-Fenton desarrollados como en los procesos de fotocatalisis heterogénea, por lo que para cada compuesto, una vez hallados los principales intermediarios, se propuso una ruta general y la concentración de cada subproducto fue evaluada en cada proceso de oxidación de forma independiente.

6.1. SUBPRODUCTOS Y RUTA DE DEGRADACIÓN DE METILPARABENO EMPLEANDO PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Los ensayos para identificar los productos de degradación del MPB fueron realizados empleando el sistema Suntest CPS+ considerando las condiciones óptimas definidas en los capítulos 4 y 5. De esta manera, ocho intermediarios fueron identificados: éster metílico del ácido 3,4-dihidroxibenzoico (A), éster metílico del ácido 2,4-dihidroxibenzoico (B), ácido 4-hidroxibenzoico (C), fenol (D), hidroquinona (E), ácido sórbico (F), ácido 2,3-dihidroxiopropanoico (G) y ácido acético (H). En este sentido, la Tabla 39 presenta la estructura molecular de cada compuesto, el tiempo de retención asociado al análisis cromatográfico y los principales fragmentos empleados para su identificación. Adicionalmente, la Figura 126 presenta los espectros de masa de metilparabeno y los subproductos mencionados.

Tabla 39 Intermediarios identificados durante la degradación de MPB empleando foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea.

Compuesto	Estructura Molecular	Principales fragmentos (m/z)	Tiempo de retención (min)
Metilparabeno (MPB)		122, 152, 93,65	16.50
Éster metílico del ácido 3,4-dihidroxibenzoico (A)		137, 168, 109	18.33
Éster metílico del ácido 2,4-dihidroxibenzoico (B)		136, 168, 108	18.25
Ácido 4-hidroxibenzoico (C)		121, 138, 93, 65	14.40
Fenol (D)		94, 66, 65, 39	9.80
Hidroquinona (E)		110, 81, 55	10.70
Ácido sórbico (F)		97, 112, 67	9.40
Ácido 2,3-dihidroxiopropanoico (G)		75, 47, 45	8.20
Ácido acético (H)		43, 45, 60	6.20



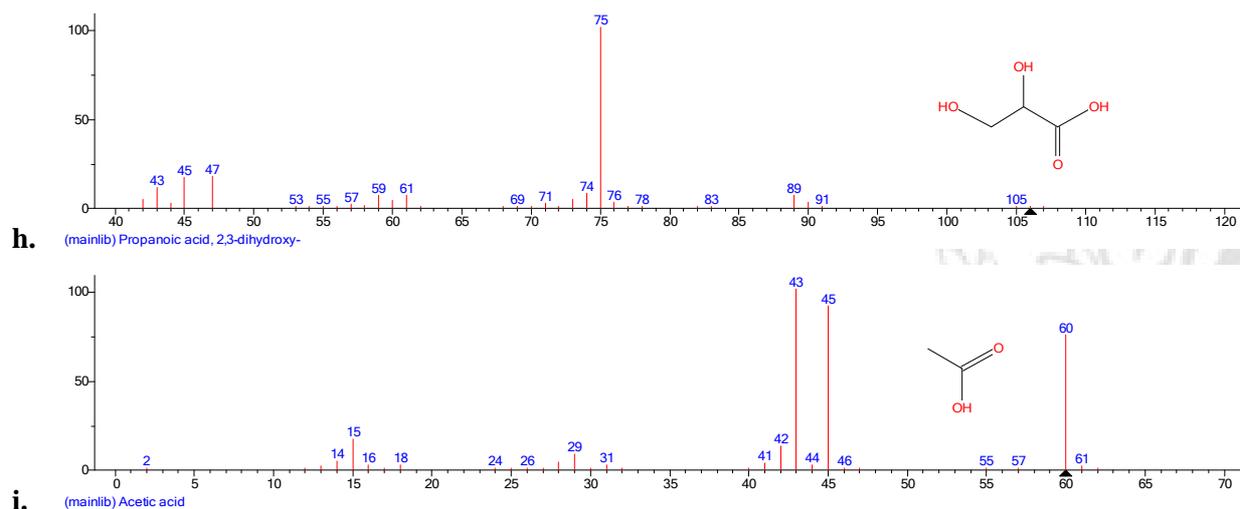
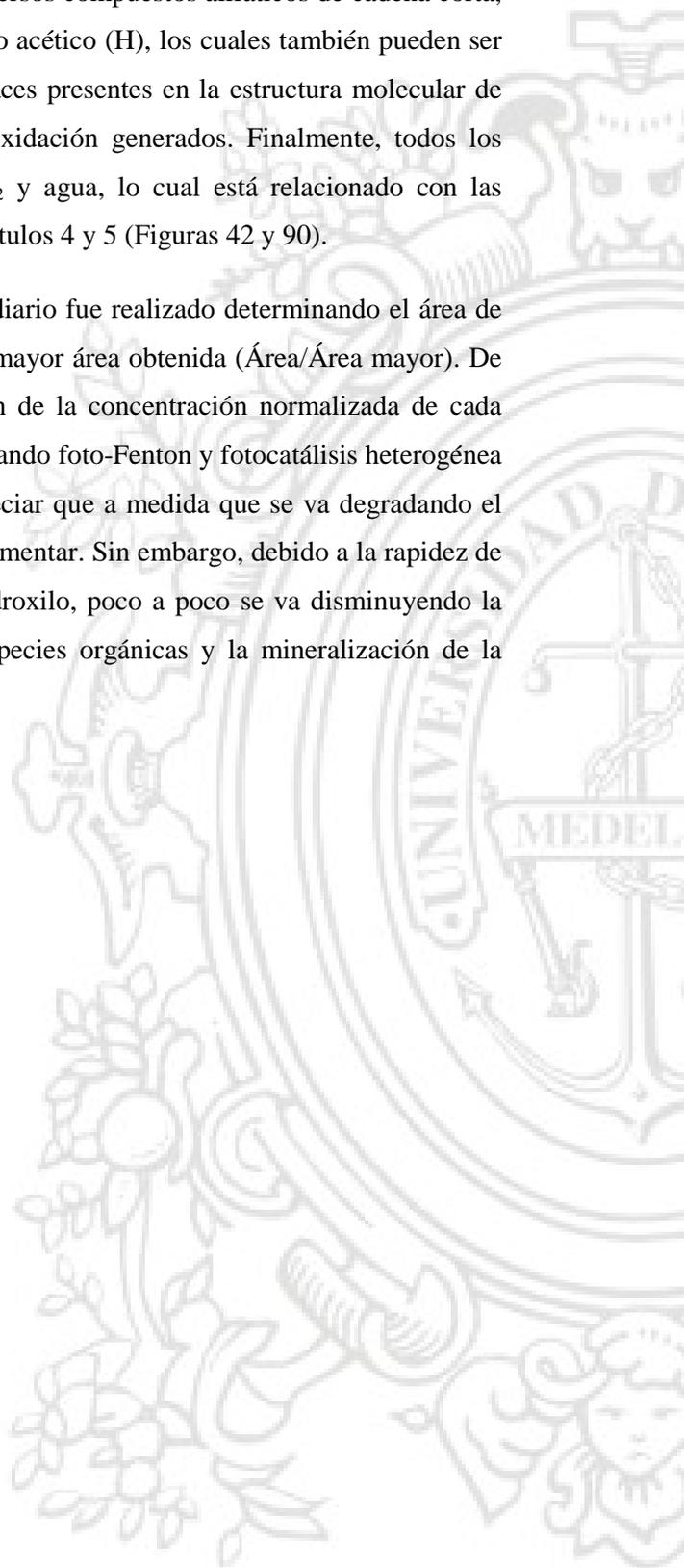


Figura 126 Espectros de masa del MPB y sus intermediarios: a. MPB, b. éster metílico del ácido 3,4-dihidroxibenzoico, c. éster metílico del ácido 2,4-dihidroxibenzoico, d. ácido 4-hidroxibenzoico, e. fenol, f. hidroquinona, g. ácido sórbico, h. ácido 2,3-dihidroxiopropanoico (G) e i. ácido acético.

Con base en los diferentes intermediarios identificados, la Figura 127 esquematiza una posible secuencia de su formación luego de la degradación del MPB empleando los procesos foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea. En general, la hidroxilación ha sido reportada como la etapa más importante en la degradación de compuestos orgánicos durante reacciones fotocatalíticas. De esta manera, los radicales hidroxilo son considerados comúnmente como la principal especie reactiva responsable de la remoción de diferentes sustratos, por lo que la aparición de subproductos hidroxilados tan pronto como comienza el proceso de degradación es muy común [27]. En el caso de la remoción de MPB, Velegraki et al. [135] indicaron que los subproductos que pueden llegar a generarse van a estar ligados a las condiciones experimentales empleadas, dado que factores como el pH y las concentraciones de los diferentes reactivos limitan la cantidad de radicales libres $\text{OH}\cdot$ que se generan. Además, los resultados obtenidos y los reportes de varios autores indican que diferentes mecanismos de reacción pueden darse durante la remoción del compuesto. De esta forma, la hidroxilación, la desalquilación, la metilación, la descarboxilación y el rompimiento de la molécula del contaminante se describen como las principales etapas que ocurren durante la transformación del sustrato [79,84,135]. La mayoría de los compuestos intermedios que han sido identificados tienen estructura aromática, pero sustancias de naturaleza alifática también han sido detectadas, lo que significa que el rompimiento del anillo bencénico ocurre en algún punto de la reacción. En este sentido los subproductos A, B y C serían formados luego de que el MPB es atacado por los radicales hidroxilo en los grupos $-\text{CH}_3$ y $-\text{H}$ presentes en el anillo aromático y la cadena alifática de la molécula. Estos productos serían oxidados posteriormente, formando fenol (D), el cual sería atacado por los radicales $\text{OH}\cdot$ para formar hidroquinona (E), uno de los intermediarios característicos de la oxidación fotocatalítica de D [84].

Por otra parte, los continuos procesos oxidativos conducirían a la apertura del anillo aromático generando al ácido sórbico (F) , el cual puede ser objeto de oxidación de las especies radicales presentes en el sistema conduciendo a la formación de diversos compuestos alifáticos de cadena corta, incluyendo al ácido 2,3-dihidroxiopropanoico (G) y el ácido acético (H), los cuales también pueden ser generados a partir del rompimiento de los diferentes enlaces presentes en la estructura molecular de los subproductos C, D y E debido a los procesos de oxidación generados. Finalmente, todos los subproductos mencionados serían transformados en CO_2 y agua, lo cual está relacionado con las variaciones en la razón COT/COT_0 presentadas en los capítulos 4 y 5 (Figuras 42 y 90).

El seguimiento a la concentración de cada intermediario fue realizado determinando el área de cada pico cromatográfico y su relación con respecto a la mayor área obtenida ($\text{Área}/\text{Área mayor}$). De esta forma las Figuras 128 y 129 presentan la evolución de la concentración normalizada de cada subproducto generado durante la remoción de MPB empleando foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea respectivamente. En general, los resultados permiten apreciar que a medida que se va degradando el sustrato, la concentración de los intermediarios tiende a aumentar. Sin embargo, debido a la rapidez de las reacciones que involucran la presencia del radical hidroxilo, poco a poco se va disminuyendo la concentración de cada compuesto, generando nuevas especies orgánicas y la mineralización de la materia orgánica contenida en el sistema.



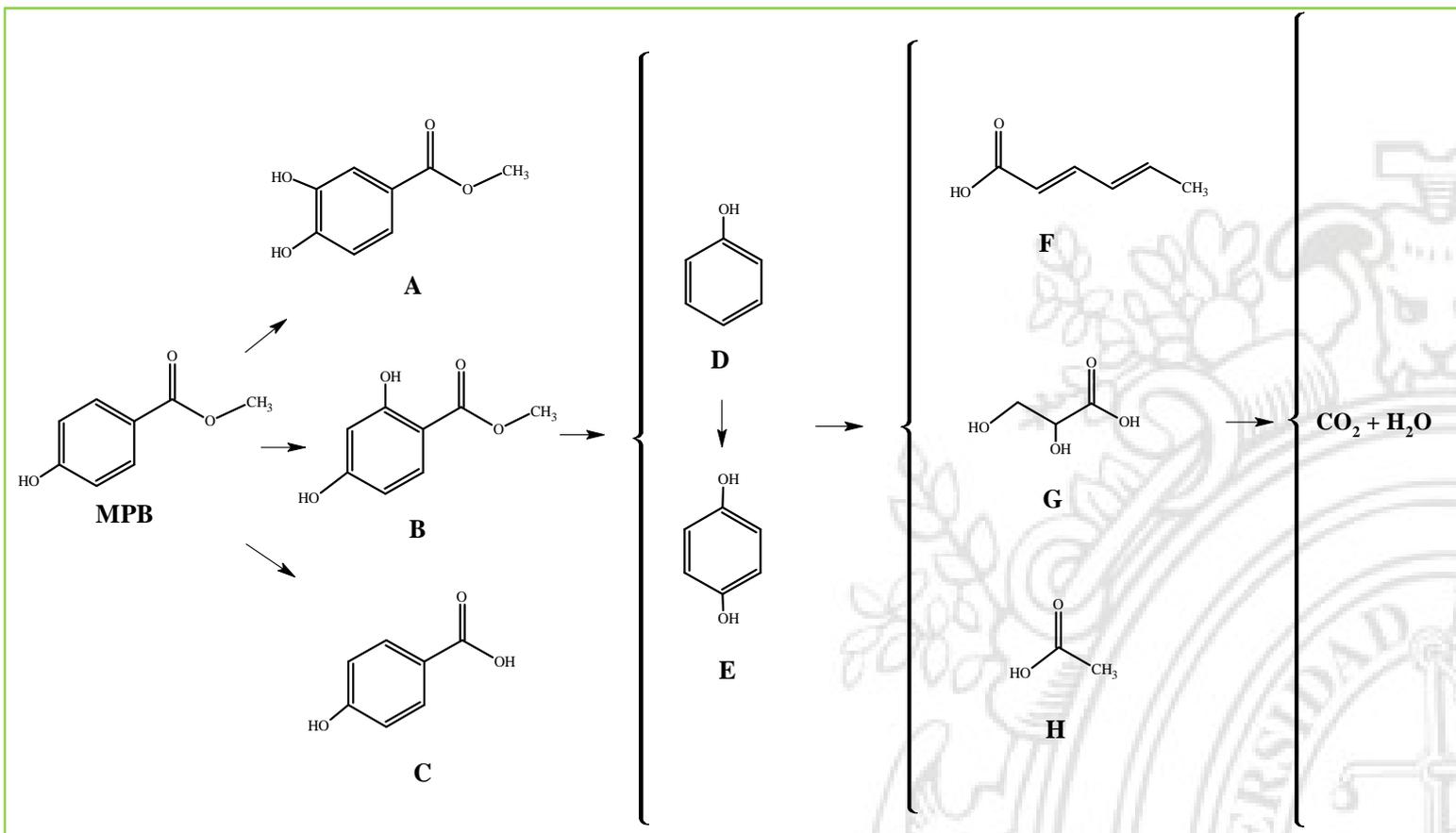


Figura 127 Subproductos de degradación identificados en la remoción de MPB empelando foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea.

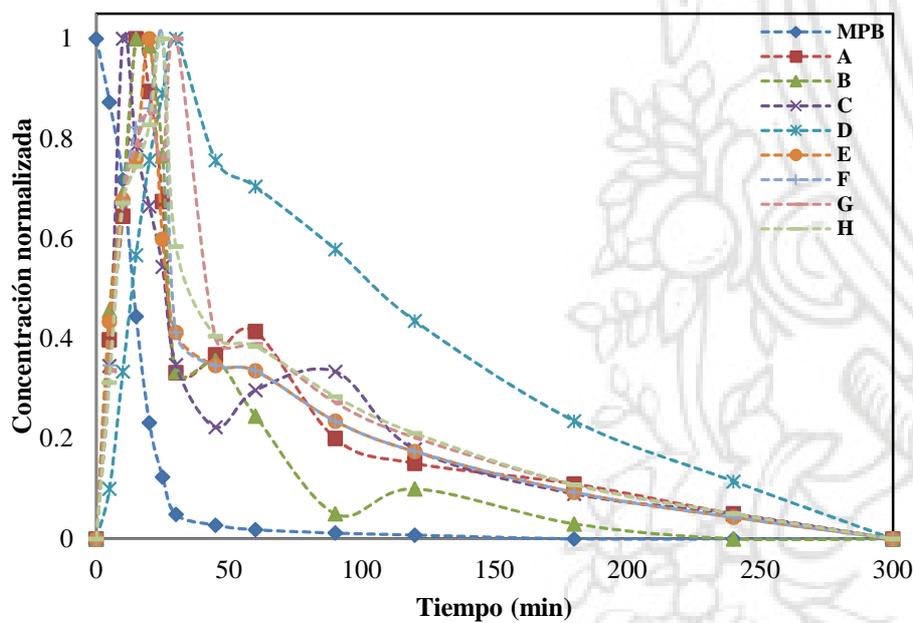


Figura 128 Variación de la concentración normalizada de cada intermediario durante el proceso de remoción de MPB empelando foto-Fenton (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L^{-1} , Fe^{2+} : 21 mg L^{-1} , H_2O_2 : 155.4 mg L^{-1} , pH: 3.0, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

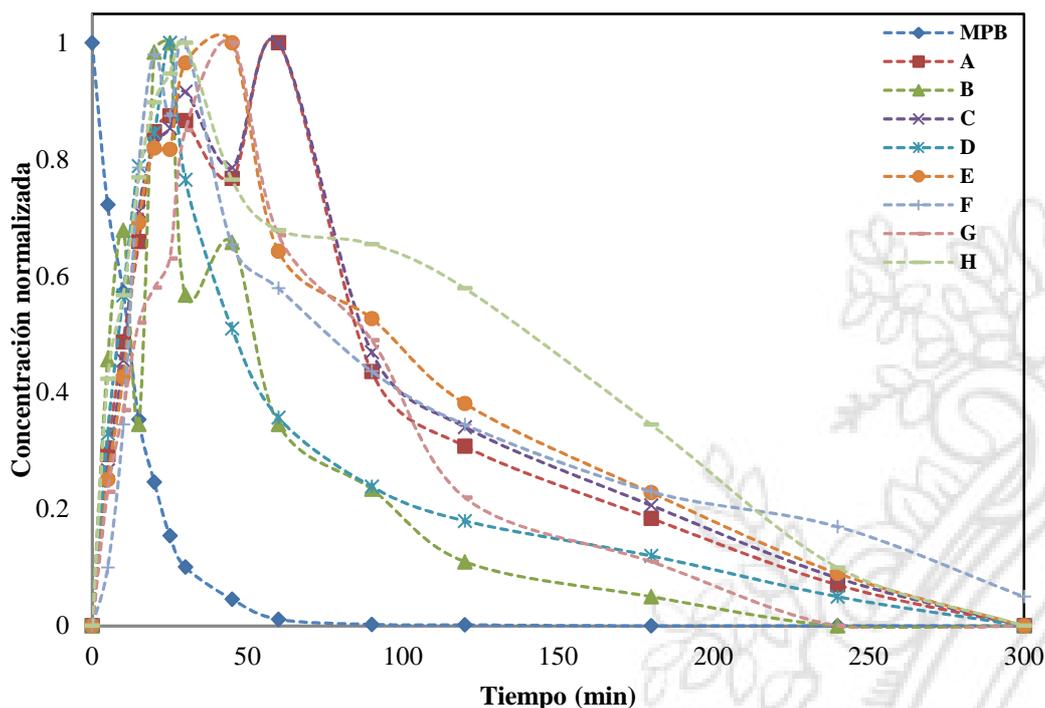


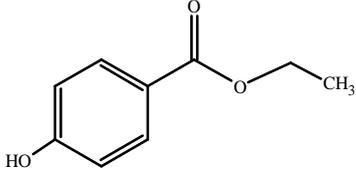
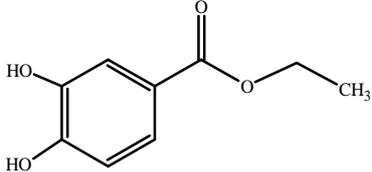
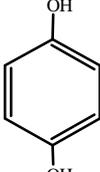
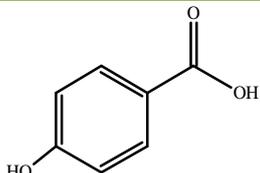
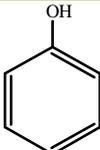
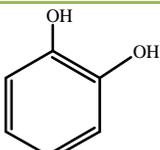
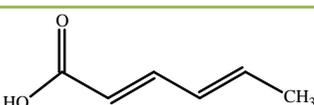
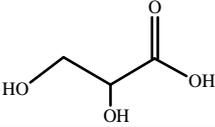
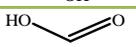
Figura 129 Variación de la concentración normalizada de cada intermediario durante el proceso de remoción de MPB empleando fotocátalisis heterogénea (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L^{-1} , TiO_2 : 1.27 g L^{-1} , H_2O_2 : 145.84 mg L^{-1} , pH: 9.0, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

6.2. SUBPRODUCTOS Y RUTA DE DEGRADACIÓN DE ETILPARABENO EMPLEANDO PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

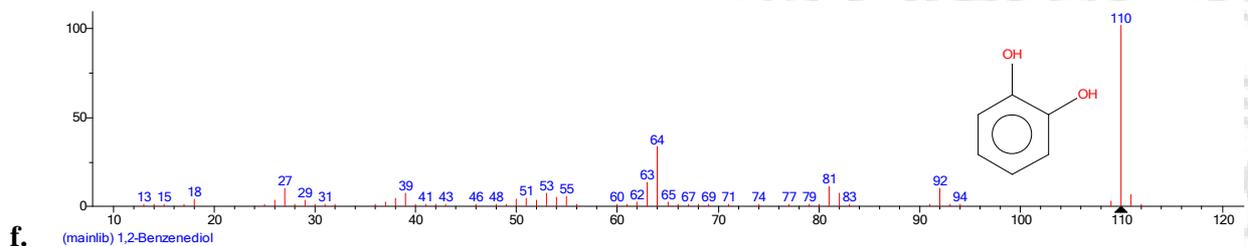
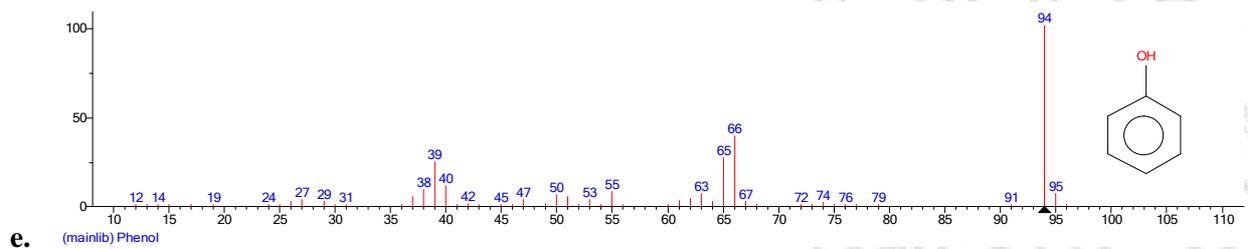
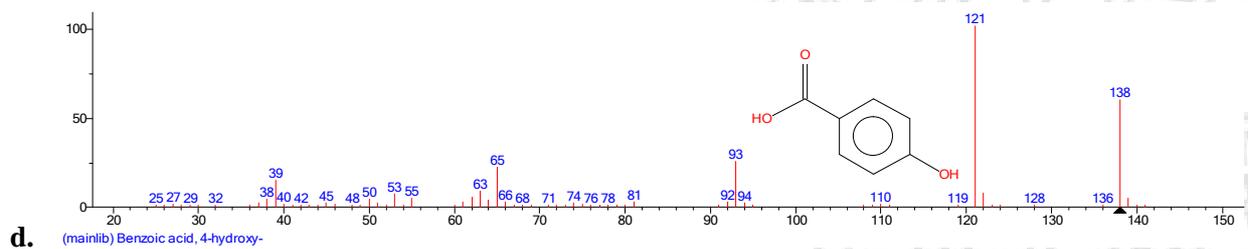
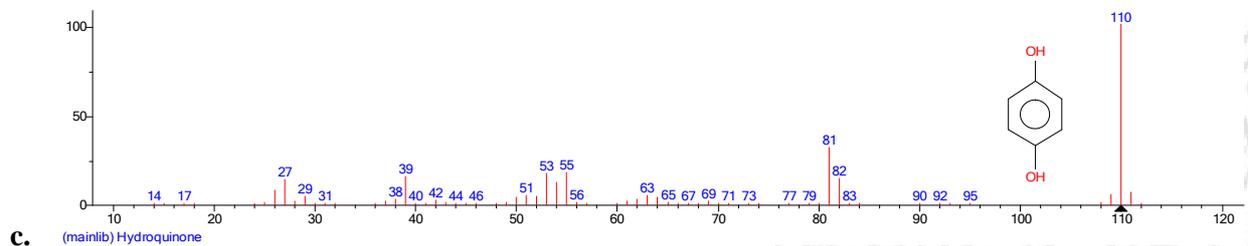
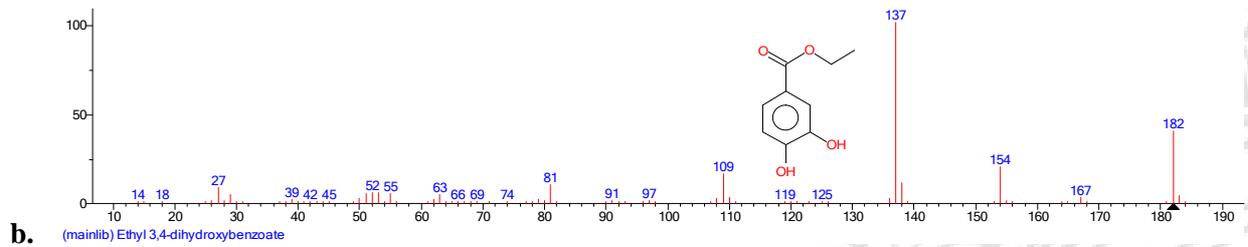
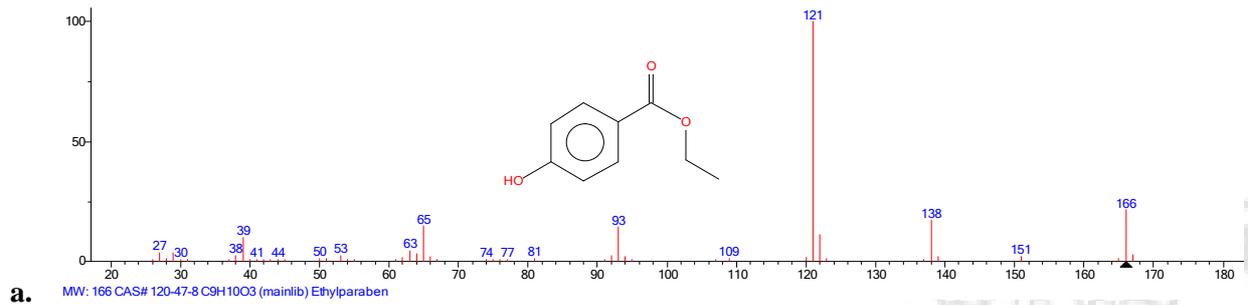
Teniendo en cuenta las condiciones óptimas definidas en los capítulos 4 y 5 para la remoción de etilparabeno empleando foto-Fenton y fotocátalisis heterogénea con TiO_2 , ocho intermediarios fueron identificados empleando cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas: éster etílico del ácido 3,4-dihidroxibenzoico (A), hidroquinona (B), ácido 4-hidroxibenzoico (C), fenol (D), 1,2-Bencenodiol (E), ácido sórbico (F), ácido 2,3-dihidroxiopropanoico (G) y ácido fórmico (H). Así, la Tabla 40 indica la estructura molecular de cada intermediario identificado, el tiempo de retención y los principales fragmentos empleados para su identificación.

Tabla 40 Intermediarios identificados durante la degradación de EPB empleando foto-Fenton y fotocátalisis heterogénea.

Compuesto	Estructura Molecular	Principales fragmentos (m/z)	Tiempo de retención (min)

Etilparabeno (EPB)		121, 166, 138, 65	17.20
Éster etílico del ácido 3,4-dihidroxibenzoico (A)		137, 182, 154, 109	19.00
Hidroquinona (B)		110, 81, 55	11.00
Ácido 4-hidroxibenzoico (C)		121, 138, 93, 65	13.90
Fenol (D)		94, 66, 65, 39	9.50
1,2-Bencenodiol (E)		110, 64, 63, 81	9.00
Ácido sórbico (F)		97, 112, 67	9.60
Ácido 2,3-dihidroxiopropanoico (G)		75, 47, 45	8.10
Ácido fórmico (H)		29, 46, 45	5.30

Por su parte, la Figura 130 presenta los espectros de masas del EPB y los subproductos de reacción asociados.



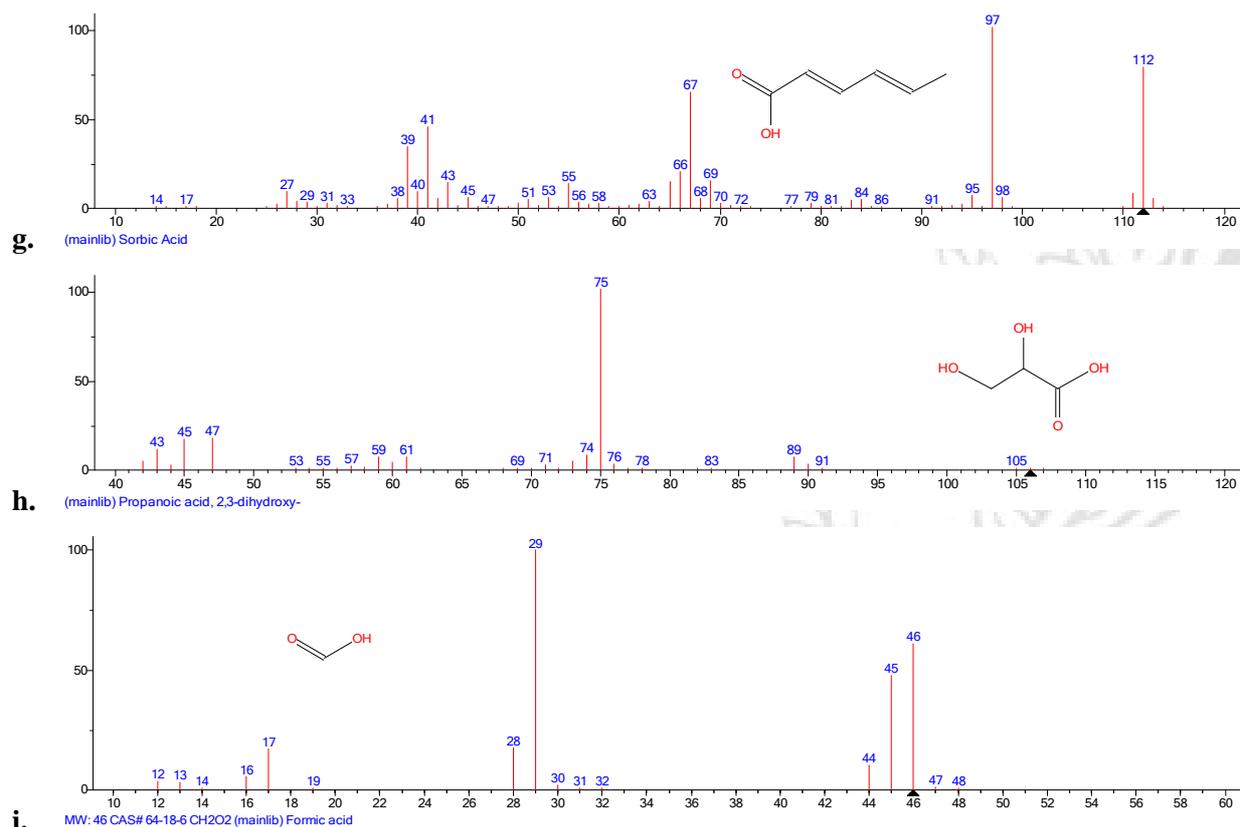


Figura 130 Espectros de masas del EPB y sus intermediarios: a. EPB, b. éster etílico del ácido 3,4-dihidroxibenzoico, c. hidroquinona, d. ácido 4-hidroxibenzoico, e. fenol, f. 1,2-Bencenodiol, g. ácido sórbico, h. ácido 2,3-dihidroxiopropanoico e i. ácido fórmico.

En general, los intermediarios identificados permiten inferir que al igual que en el caso del MPB, la oxidación de etilparabeno empleando las tecnologías foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea inicia con una reacción de hidroxilación en la cual un grupo -OH es adicionado al anillo aromático contenido en la molécula del sustrato [84,121], de esta manera, se forma el éster etílico del ácido 3,4-dihidroxibenzoico (A). Posteriormente, los procesos de oxidación generados conducirían al rompimiento del enlace entre el anillo bencénico y el grupo carbonilo, obteniéndose los subproductos B, D y E. El ácido 4-hidroxibenzoico (C) por su parte ha sido reportado como un intermediario característico de la oxidación de compuestos tipo alquil-parabeno, cuya formación se debe al ataque del radical hidroxilo sobre la cadena alifática presente en la molécula del contaminante [84,141]. Adicionalmente, el 1,2-Bencenodiol puede ser producto de la oxidación de fenol, que ocasiona la adición de un grupo -OH en su estructura. Subsecuentemente, la presencia de diferentes especies oxidativas propiciaría la apertura del anillo aromático [79,141,142] y los compuestos F, G y H serían formados. Finalmente, la mineralización de la materia orgánica tendría lugar generándose CO₂ y agua. La Figura 131 presenta una posible secuencia de generación de los intermediarios en los procesos de remoción de EPB ejecutados.

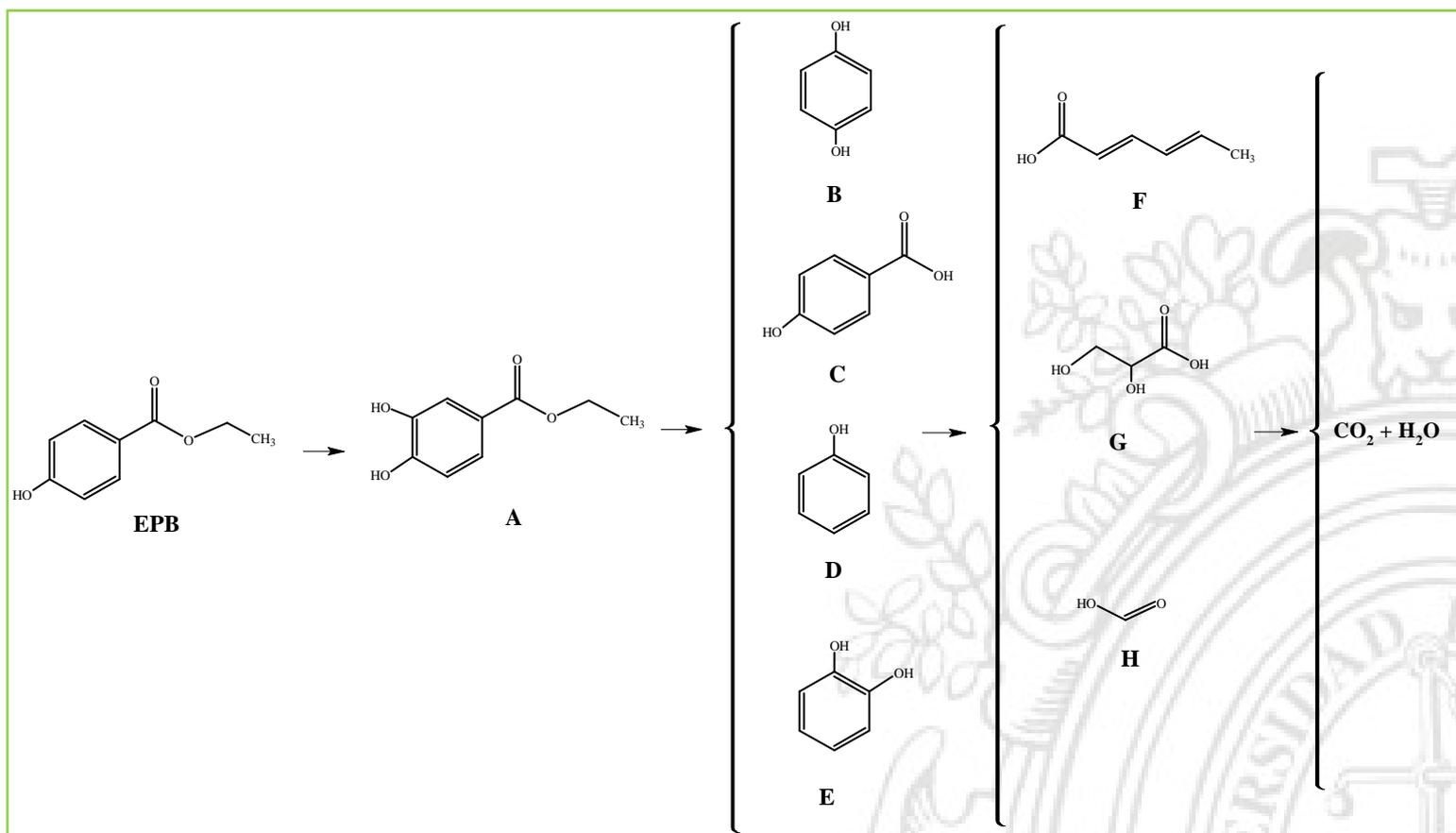


Figura 131 Subproductos de degradación identificados en la remoción de EPB empleando foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea.

Finalmente, las Figuras 132 y 133 representan la variación de la concentración del EPB y cada intermediario en los sistemas evaluados, empleando ya sea foto-Fenton o fotocatalisis heterogénea. Básicamente los gráficos permiten apreciar que el mecanismo de reacción conduce a la eliminación de la materia orgánica y debido a las reacciones de generación como de oxidación de cada compuesto se van a propiciar variaciones notables en su concentración, en este caso determinada en función de la relación de áreas de los respectivos picos cromatográficos. Así, una vez que todo el etilparabeno ha sido removido, la presencia de los intermediarios detectados se empieza a reducir notablemente.

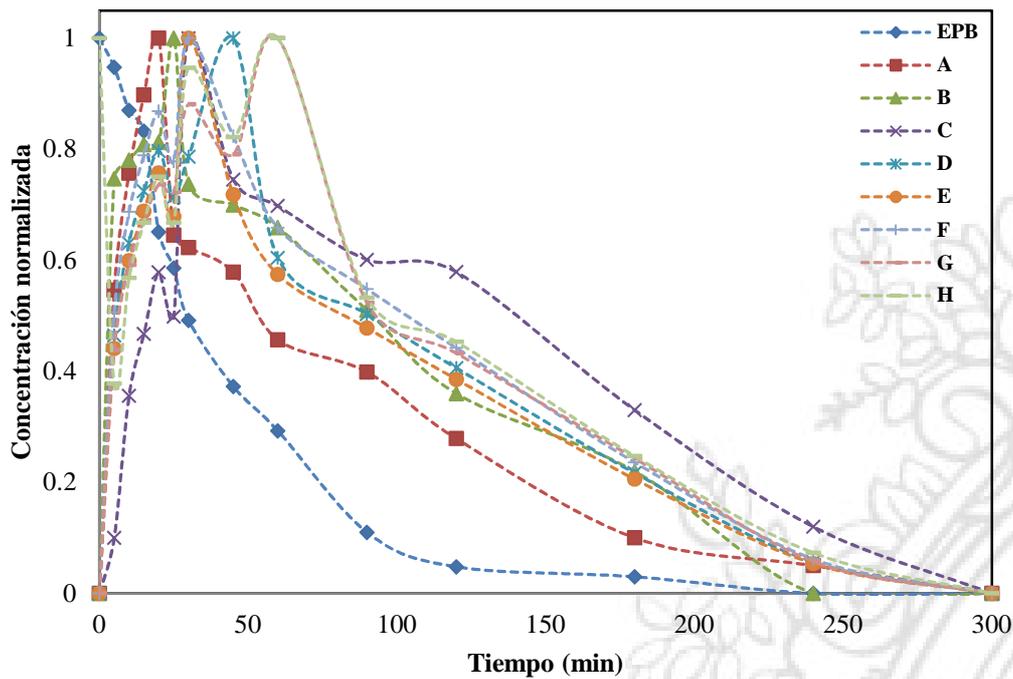


Figura 132 Variación de la concentración normalizada de cada intermediario durante el proceso de remoción de EPB empleando foto-Fenton (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L^{-1} , Fe^{2+} : 17.8 mg L^{-1} , H_2O_2 : 136 mg L^{-1} , pH: 3.0, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

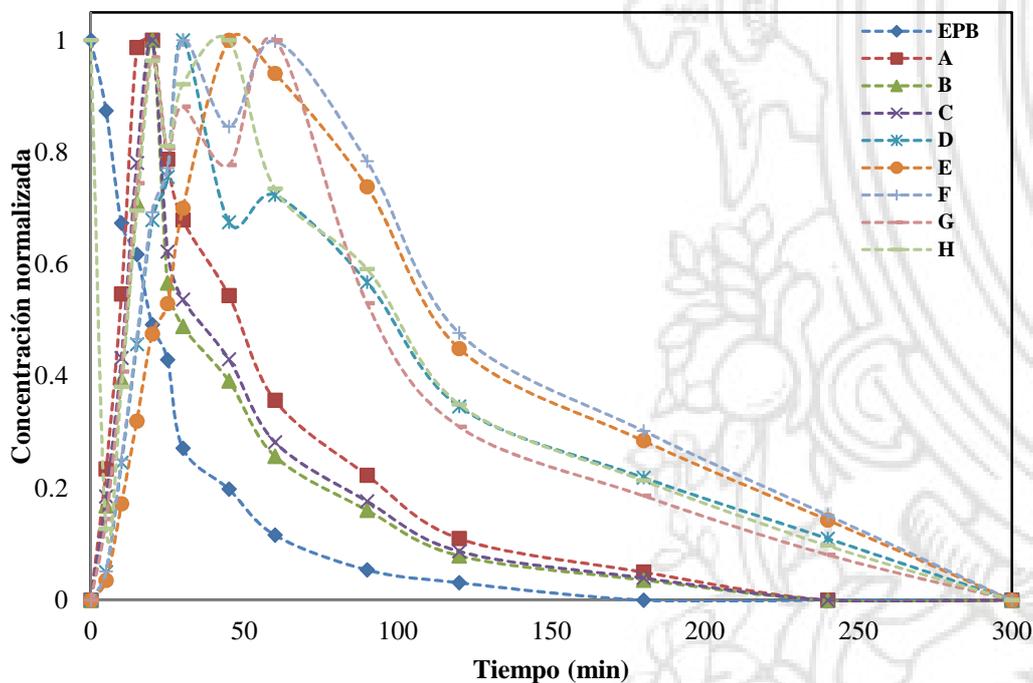
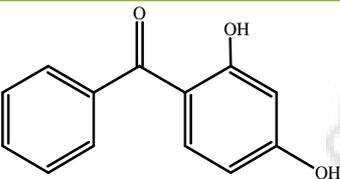
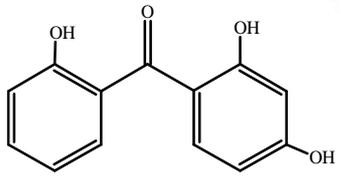
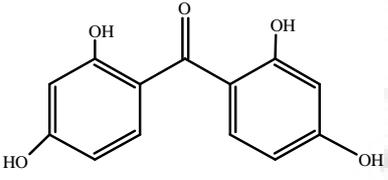
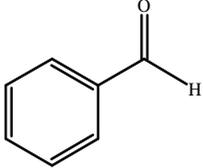
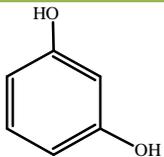


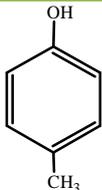
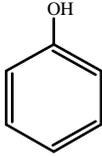
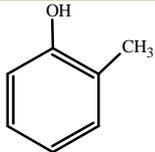
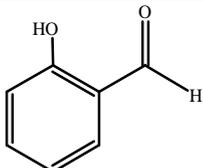
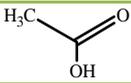
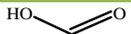
Figura 133 Variación de la concentración normalizada de cada intermediario durante el proceso de remoción de EPB empleando fotocatalisis heterogénea (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L^{-1} , TiO_2 : 0.95 g L^{-1} , H_2O_2 : 120.7 mg L^{-1} , pH: 7.3, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

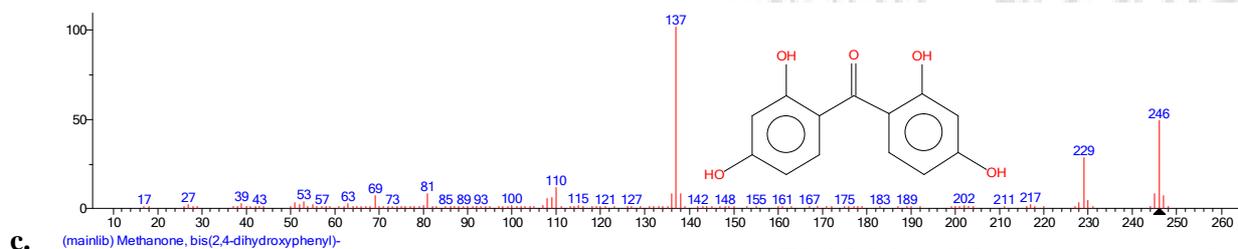
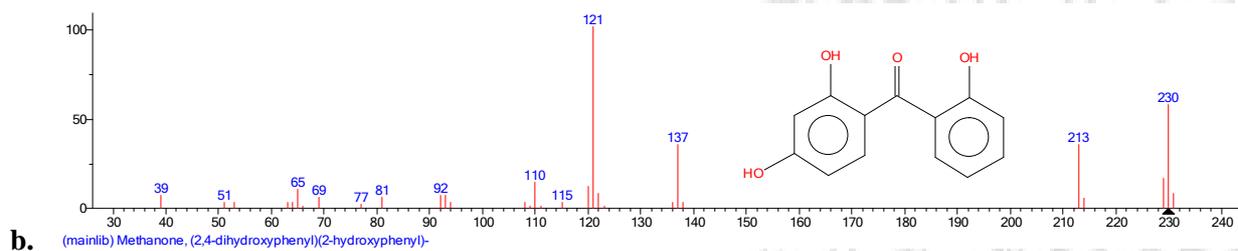
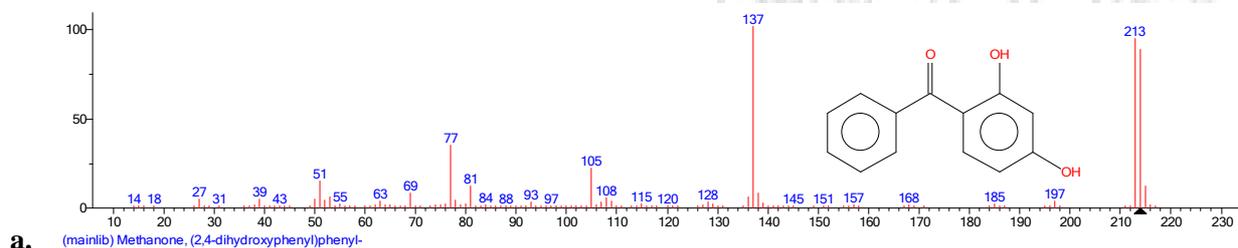
6.3. SUBPRODUCTOS Y RUTA DE DEGRADACIÓN DE BENZOFENONA-1 EMPLEANDO PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

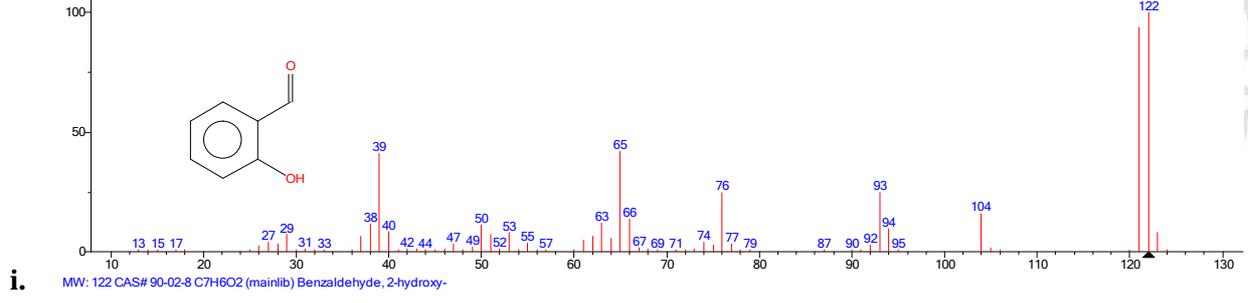
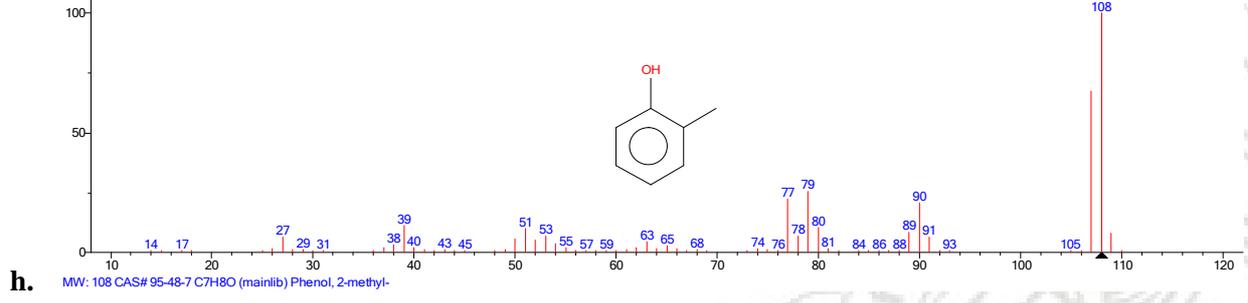
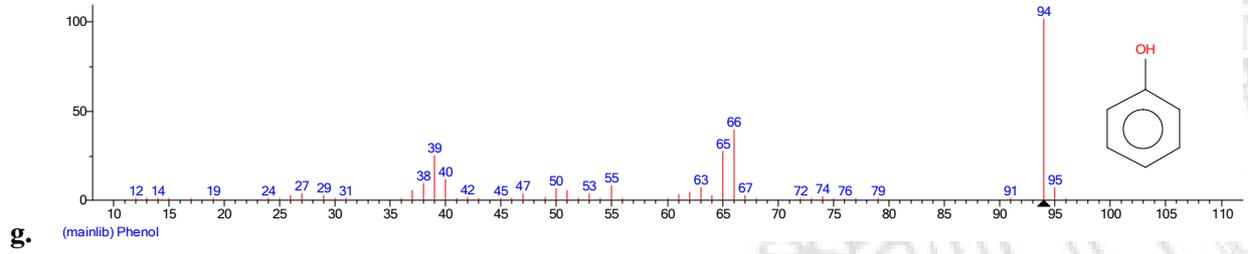
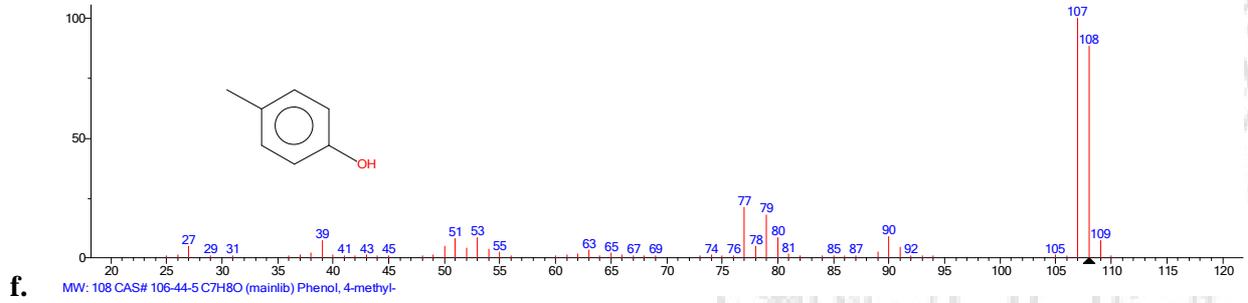
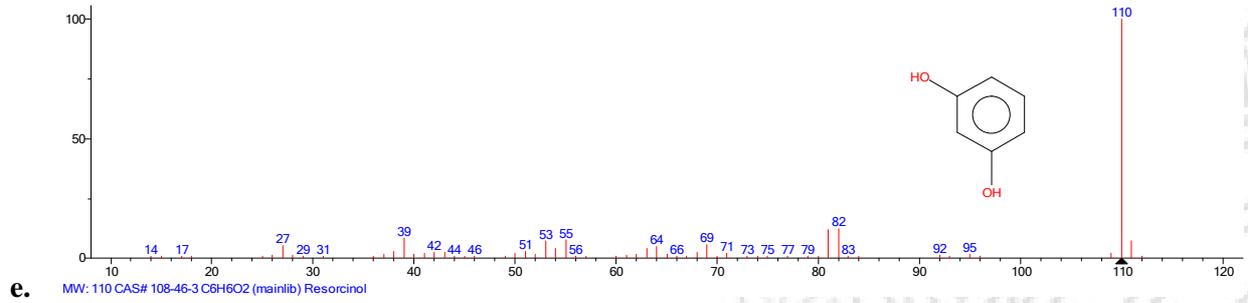
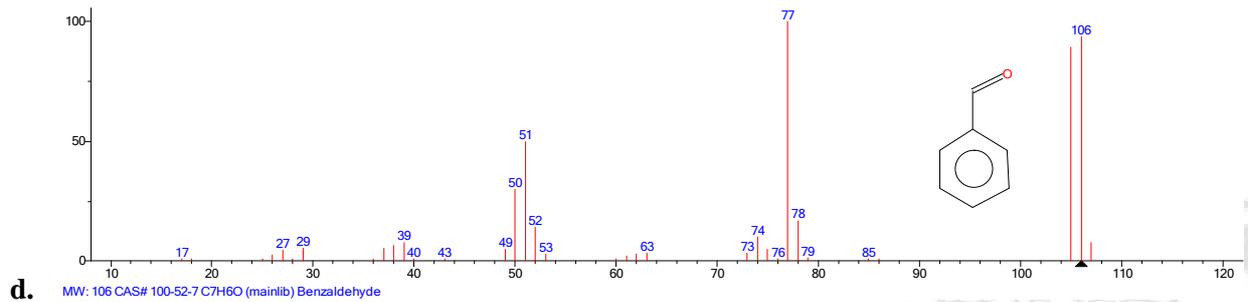
De acuerdo a los resultados del análisis cromatográfico GC-MS, fueron identificados diez subproductos de reacción, luego del tratamiento de las muestras de BP1 empleando foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea. La Tabla 41 presenta la respectiva formula molecular, principales fragmentos de identificación y el tiempo de retención de la 2,2',4-trihidroxibenzofenona (A), la 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona (B), el benzaldehído (C), el resorcinol (D), el 4-metilfenol (E), el fenol (F), el 2-metilfenol (G), el 2-hidroxi-benzaldehído (H), el ácido acético (I) y el ácido fórmico (J). Adicionalmente, la Figura 134 presenta los respectivos espectros de masa de la benzofenona-1 y los intermediarios evaluados.

Tabla 41 Intermediarios identificados durante la degradación de BP1 empleando foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea.

Compuesto	Estructura Molecular	Principales fragmentos (m/z)	Tiempo de retención (min)
Benzofenona-1 (BP1)		137, 213, 214, 77	23.50
2,2',4-Trihidroxibenzofenona (A)		121, 230, 213, 137	24.30
2,2',4,4'-Tetrahidroxibenzofenona (B)		137, 246, 229	25.00
Benzaldehído (C)		77, 106, 105, 51	15.10
Resorcinol (D)		110, 82	11.30

4-Metilfenol (E)		107, 108, 77	10.40
Fenol (F)		94, 66, 65, 39	9.25
2-Metilfenol (G)		108, 107, 79	10.00
2-Hidroxi-Benzaldehído (H)		122, 121, 65, 39	12.30
Ácido acético (I)		43, 45, 60	6.10
Ácido fórmico (J)		29, 46, 45	5.20





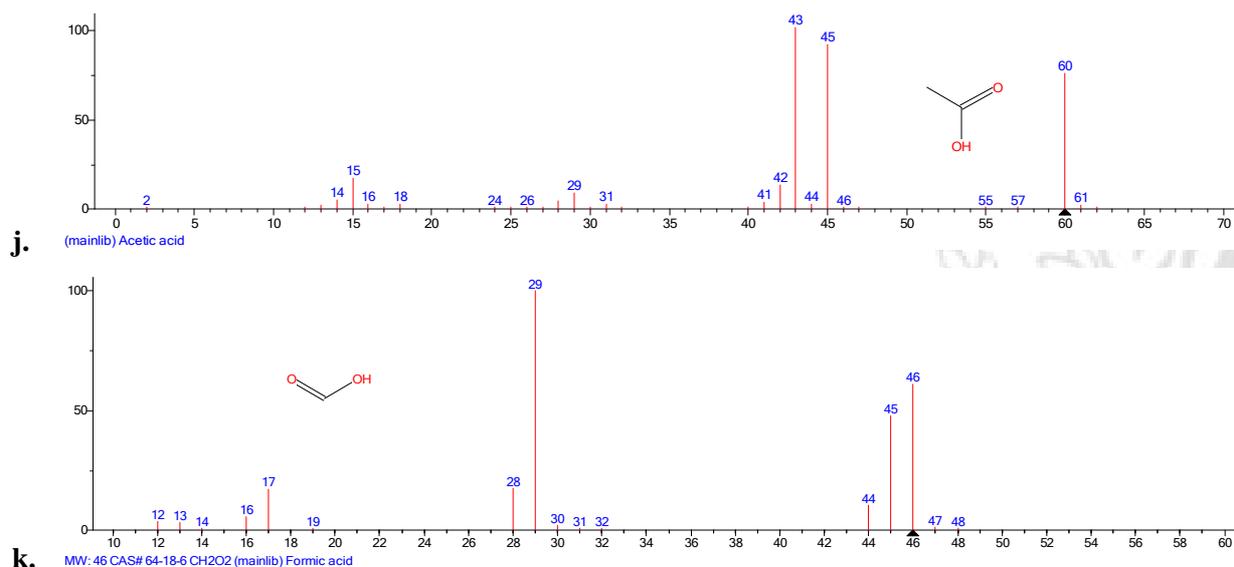


Figura 134 Espectros de masas de la BP1 y sus intermediarios: a. BP1, b. 2,2',4-trihidroxibenzofenona, c. 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona, d. benzaldehído, e. resorcinol, f. 4-metilfenol, g. fenol, h. 2-metilfenol, i. 2-hidroxi-benzaldehído, j. ácido acético y k. ácido fórmico.

Por su parte la Figura 135, presenta los subproductos identificados en la remoción de BP1 empleando los procesos foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea. En general, en la literatura han sido escasos los reportes acerca de los intermediarios formados a partir de la degradación de BP1 empleando procesos de oxidación avanzada. No obstante, debido a la gran velocidad con la que se da la reacción de sustitución electrofílica entre el radical hidroxilo y el benceno (constante de reacción de segundo orden equivalente a $7.3 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) la adición de un grupo -OH a la molécula del sustrato (hidroxilación) sería una de las etapas iniciales del proceso [78], propiciando la generación de los compuestos A y B. Este último corresponde a la benzofenona-2, la cual ha sido reportada como un posible intermediario de la degradación de diferentes compuestos tipo BP principalmente en aguas superficiales donde coexisten diferentes compuestos pertenecientes a dicha familia orgánica [19,88]. Posteriormente, puede presentarse una transferencia de electrones entre el $\text{OH}\cdot$ y la BP1, generándose radicales de tipo fenólico que conducirán al rompimiento de la molécula en el grupo $-\text{C}=\text{O}$, por lo que diferentes compuestos mono-aromáticos serían formados y eventualmente atacados por las especies radicales presentes en la solución [46,78], lo que justificaría la presencia de los compuestos C-H en las muestras analizadas. Finalmente, los continuos procesos oxidativos promoverían la apertura del anillo bencénico y se generarían diferentes compuestos de tipo alifático, incluyendo al ácido acético (I) y al ácido fórmico (J), hasta alcanzar la mineralización de un porcentaje notable de la materia orgánica presente en el sistema como lo indican la Figuras 66 y 121 (Capítulos 4 y 5).

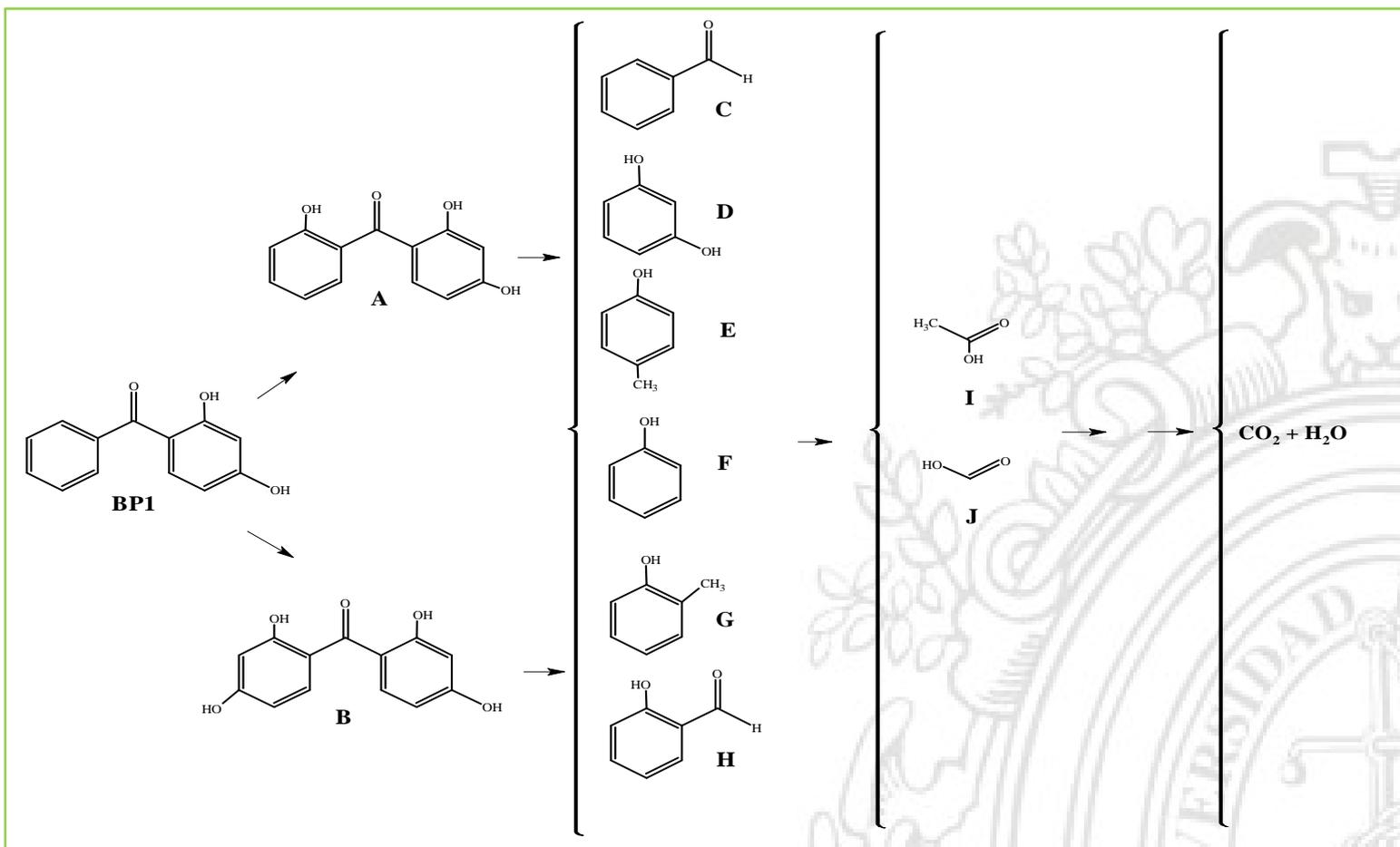


Figura 135 Subproductos de degradación identificados en la remoción de BP1 empelando foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea.

La variación de la concentración normalizada de los intermediarios durante los tratamientos foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea se presenta en las Figuras 136 y 137. En general, se aprecia que a medida que la concentración de BP1 disminuye, va aumentando la presencia de cada subproducto, y así con el paso del tiempo cada sustrato es removido gracias a los procesos de oxidación que se promueven durante el tratamiento.

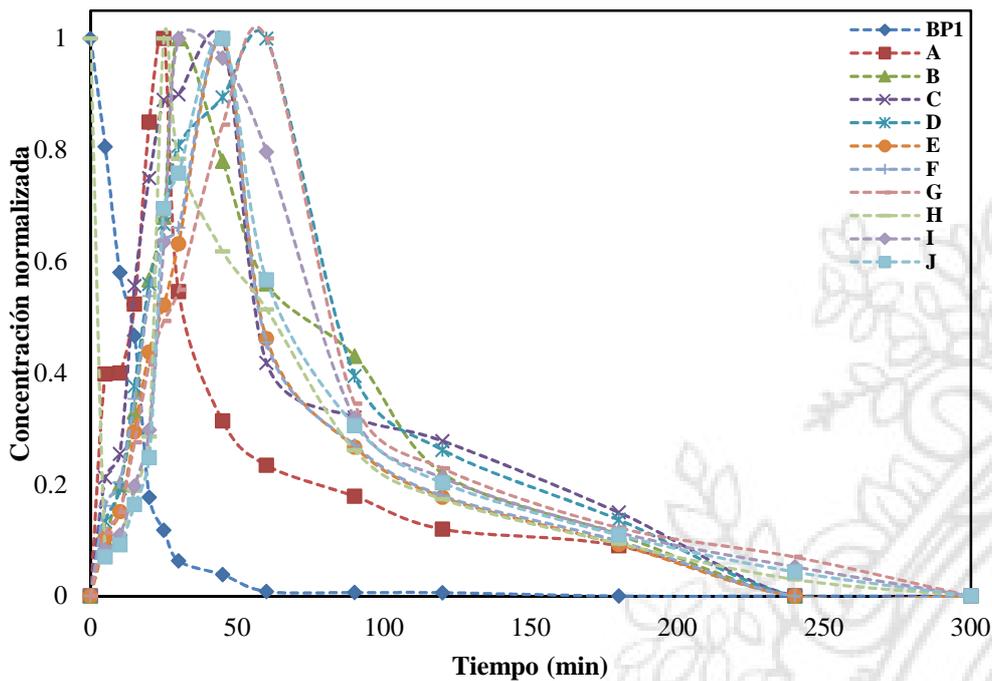


Figura 136 Variación de la concentración normalizada de cada intermediario durante el proceso de remoción de BP1 empleando foto-Fenton (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L^{-1} , Fe^{2+} : 164.8 mg L^{-1} , H_2O_2 : 3513 mg L^{-1} , pH: 3.0, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

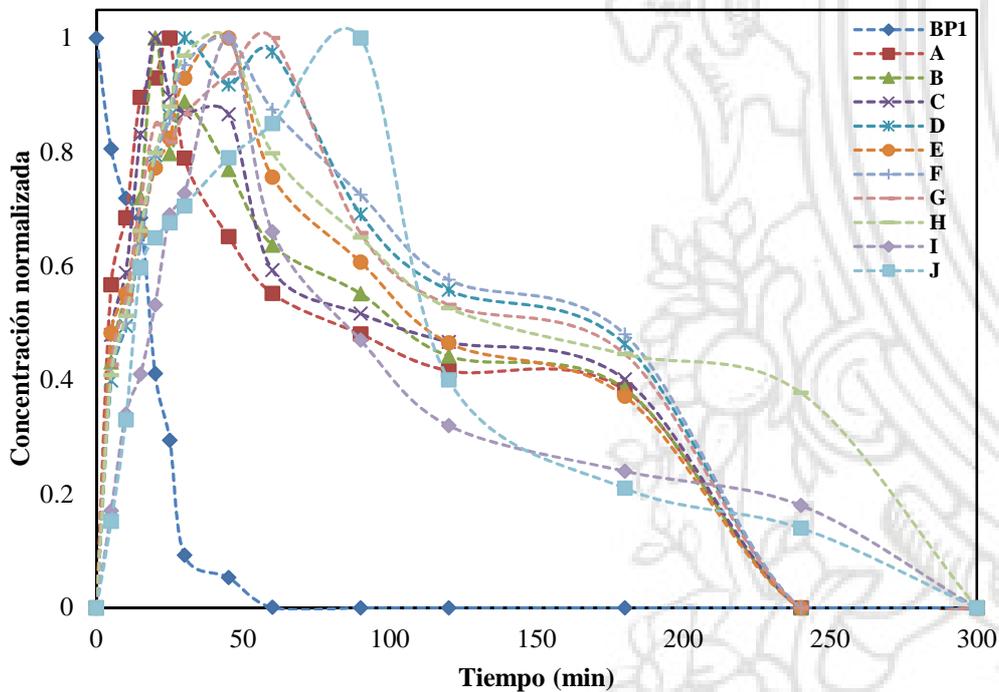
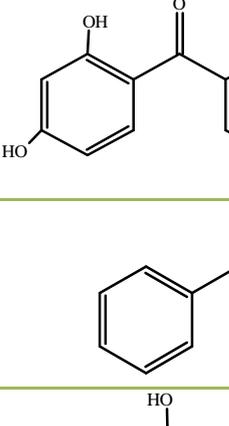
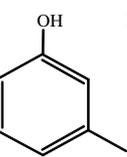
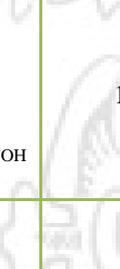
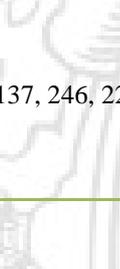


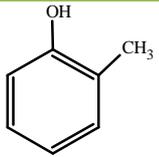
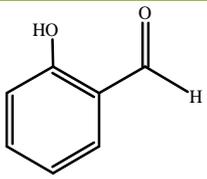
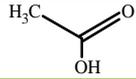
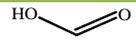
Figura 137 Variación de la concentración normalizada de cada intermediario durante el proceso de remoción de BP1 empleando fotocatalisis heterogénea (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L^{-1} , TiO_2 : 1.3 g L^{-1} , H_2O_2 : 130.8 mg L^{-1} , pH: 8.5, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

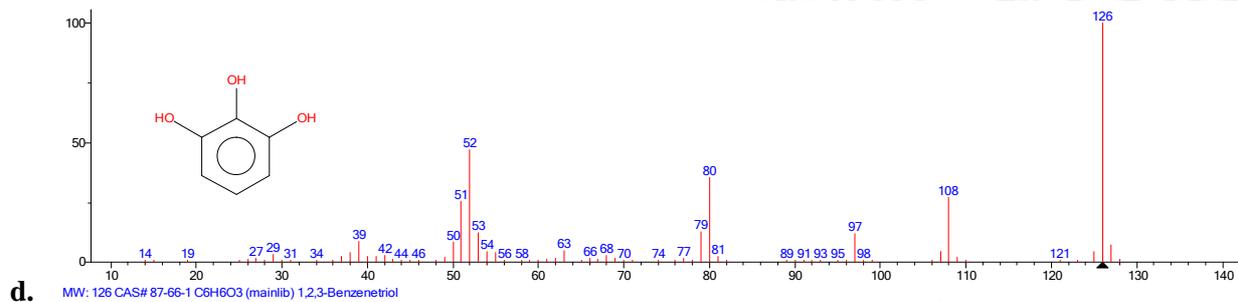
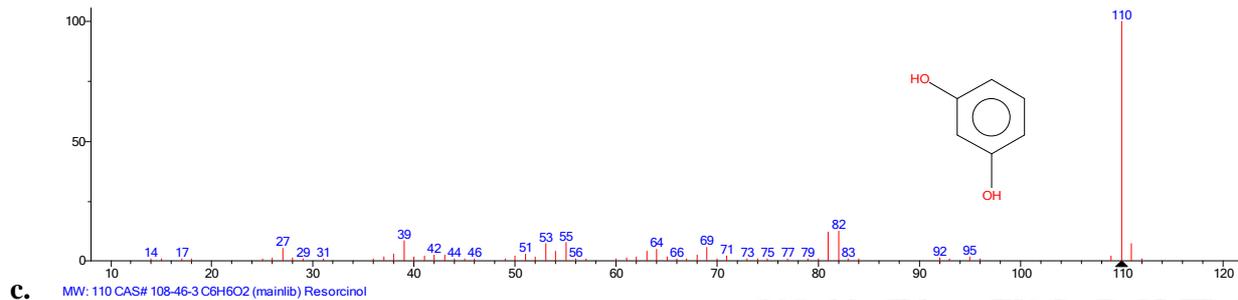
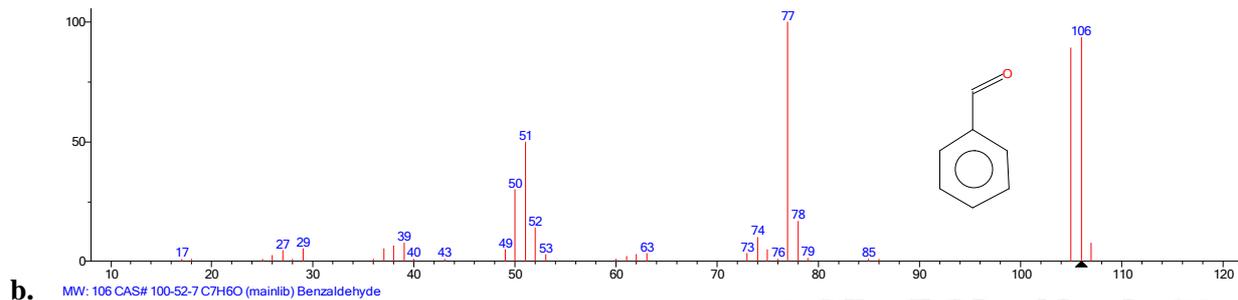
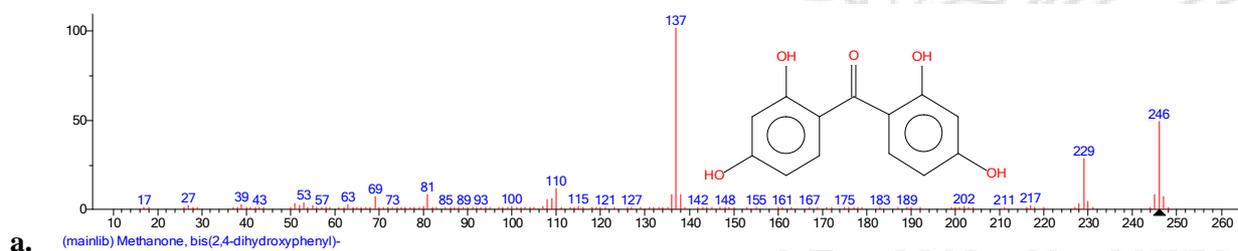
6.4. SUBPRODUCTOS Y RUTA DE DEGRADACIÓN DE BENZOFENONA-2 EMPLEANDO PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

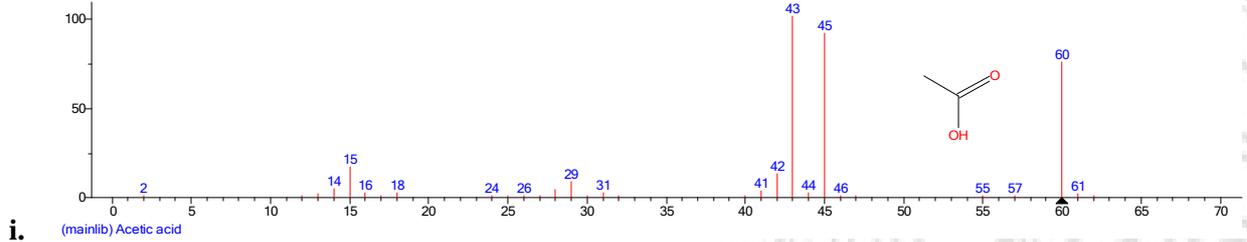
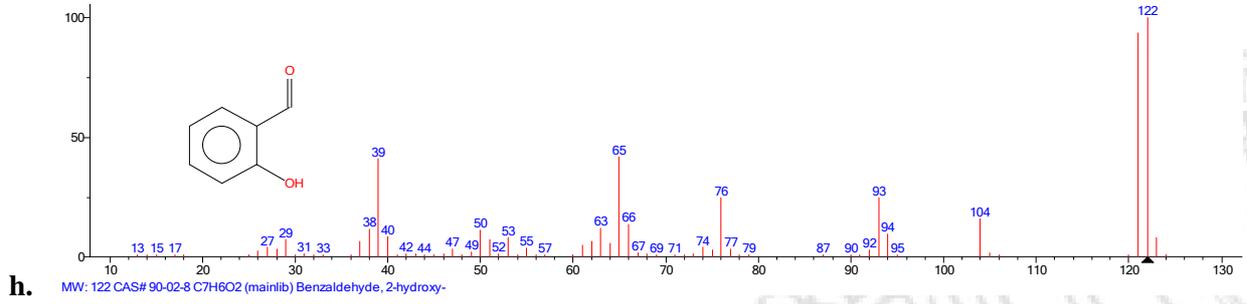
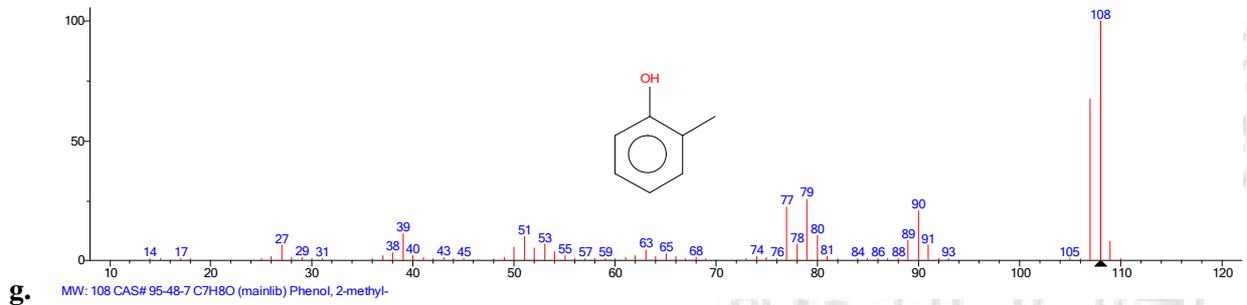
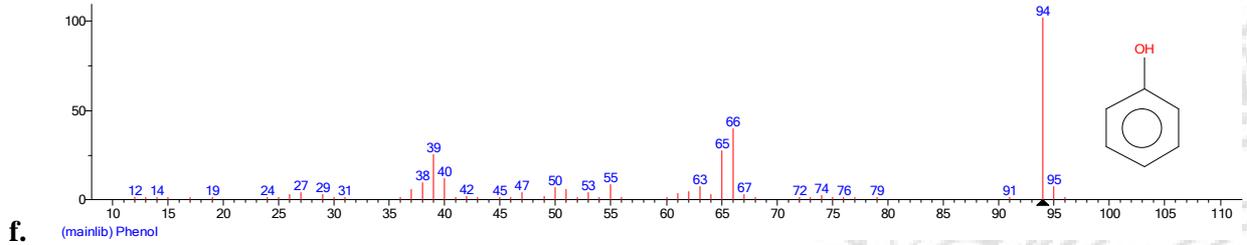
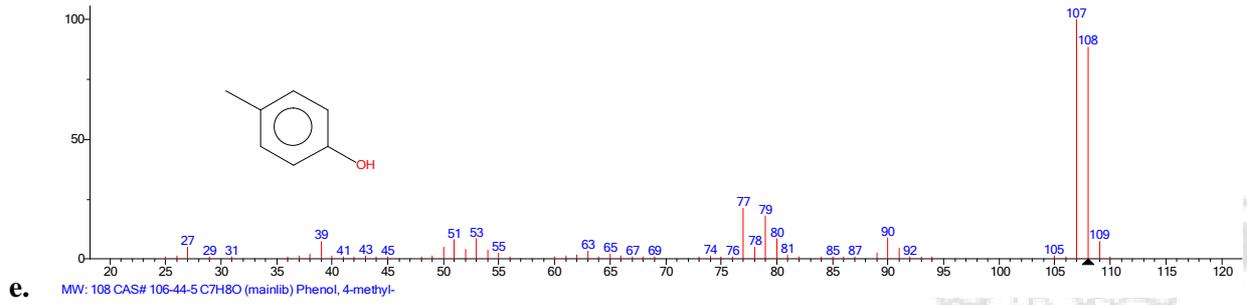
En el caso de la remoción de BP2 empleando foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea, nueve subproductos fueron identificados: Benzaldehído (A), resorcinol (B), 1,2,3-bencenotriol (C), 4-metilfenol (D), fenol (E), 2-metilfenol (F), 2-hidroxi-benzaldehído (G), ácido acético (H) y ácido fórmico (I). Así, la Tabla 42 presenta las estructuras moleculares, los tiempos de retención y fragmentos de cuantificación asociados a la BP2 y cada intermediario. Adicionalmente, la Figura 140 presenta los espectros de masa de cada compuesto.

Tabla 42 Intermediarios identificados durante la degradación de BP2 empleando foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea.

Compuesto	Estructura Molecular	Principales fragmentos (m/z)	Tiempo de retención (min)
Benzofenona-2 (BP2)		137, 246, 229	25.00
Benzaldehído (A)		77, 106, 105, 51	14.50
Resorcinol (B)		110, 82	13.20
1,2,3-Bencenotriol (C)		126, 52, 80, 108	13.50
4-Metilfenol (D)		107, 108, 77	10.00
Fenol (E)		94, 66, 65, 39	8.50

2-Metilfenol (F)		108, 107, 79	11.00
2-Hidroxi-Benzaldehído (G)		122, 121, 65, 39	12.00
Ácido acético (H)		43, 45, 60	5.30
Ácido fórmico (I)		29, 46, 45	4.00





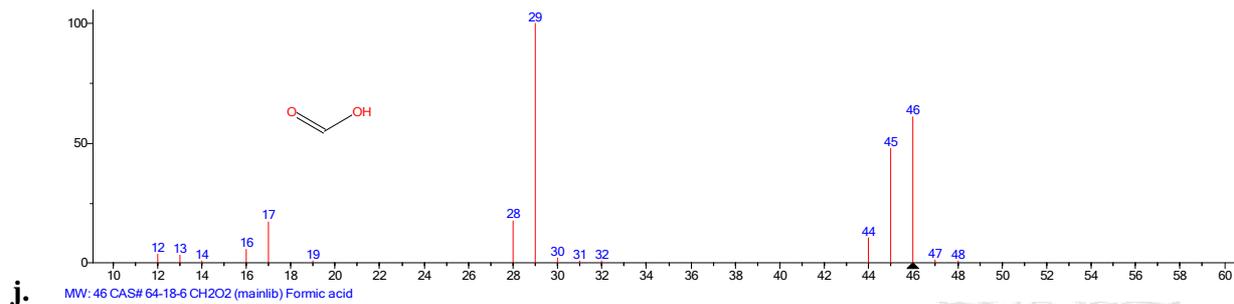


Figura 138 Espectros de masas de la BP2 y sus intermediarios: a. BP2, b. benzaldehído, c. resorcinol, d. 1,2,3-Bencenotriol, e. 4-metilfenol, f. fenol, g. 2-metilfenol, h. 2-hidroxi-benzaldehído, i. ácido acético y j. ácido fórmico.

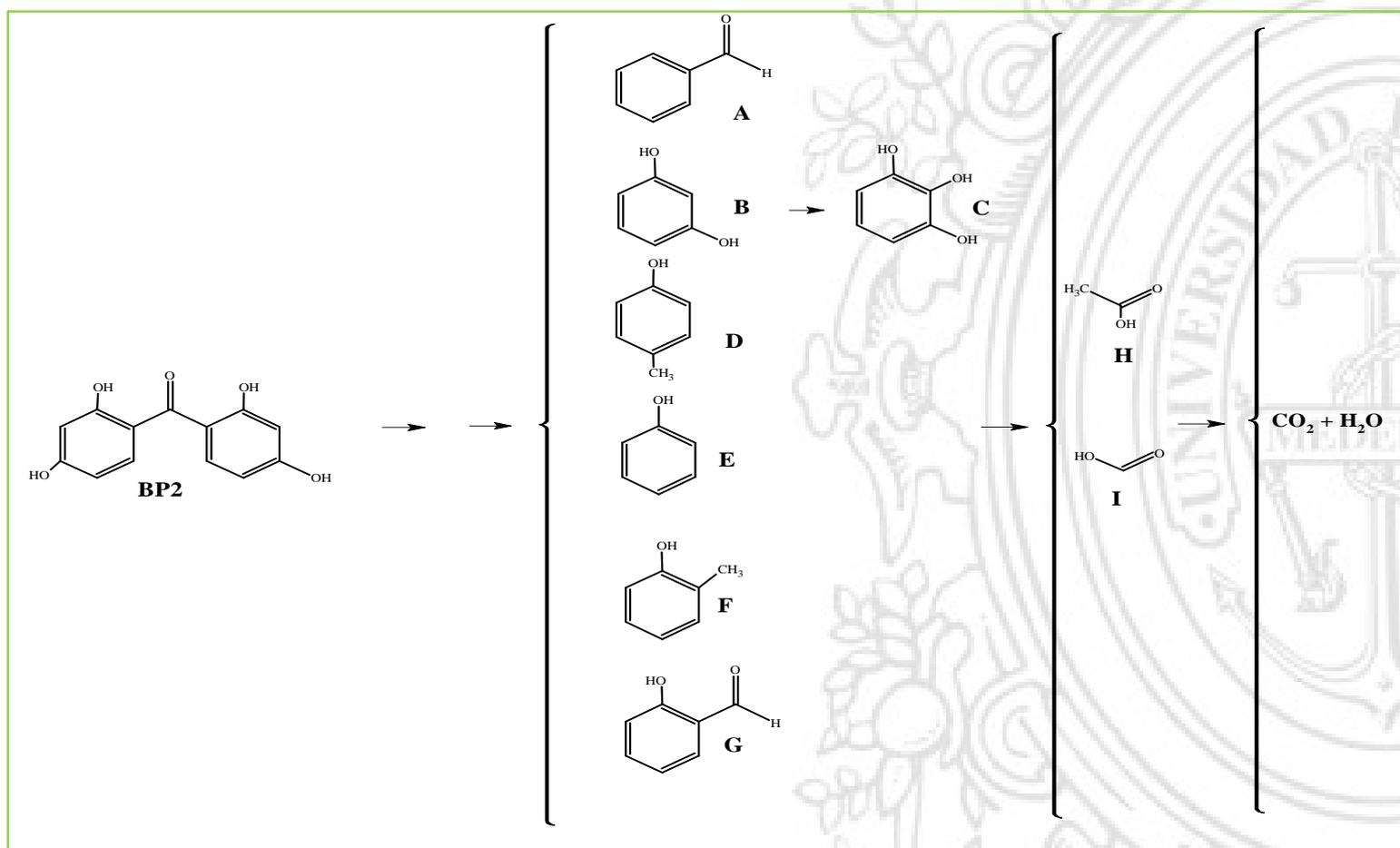


Figura 139 Subproductos de degradación identificados en la remoción de BP2 empelando foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea.

Los resultados obtenidos indican que en general, la presencia del radical hidroxilo en cada sistema propiciaría el rompimiento de la molécula de BP2 generando diferentes compuestos monoaromáticos, los cuales son posteriormente reducidos a ácidos carboxílicos de cadena abierta como el ácido acético y el ácido fórmico. Finalmente, la presencia del 1,2,3-bencenotriol (C) puede deberse a la hidroxilación de la molécula inicial de BP2 y un posterior ruptura de la estructura en el enlace

benceno-grupo carbonilo, o por la oxidación fotocatalítica del resorcinol (B), el cual puede ser formado no solamente a partir de la BP2 sino también de la hidroxilación del fenol (E) lo cual ya ha sido reportado previamente [84]. De esta manera, la Figura 139 esquematiza una posible secuencia de generación de los subproductos de degradación de BP2 a través de las tecnologías foto-Fenton y fotocátalisis heterogénea evaluadas.

Por su parte, las Figuras 140 y 141 permiten notar que luego de 300 minutos de tratamiento los intermediarios identificados son removidos, lo cual estaría asociado a la generación de compuestos orgánicos menores o su mineralización.

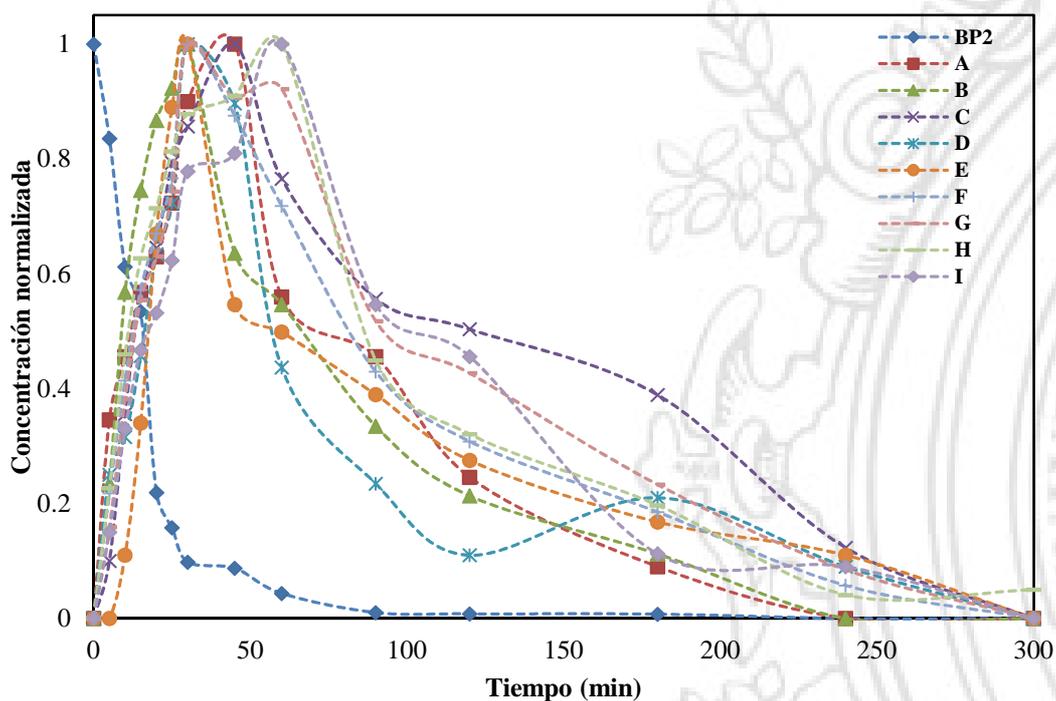


Figura 140 Variación de la concentración normalizada de cada intermediario durante el proceso de remoción de BP2 empleando foto-Fenton (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L^{-1} , Fe^{2+} : 152.2 mg L^{-1} , H_2O_2 : 3456.8 mg L^{-1} , pH: 3.0, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

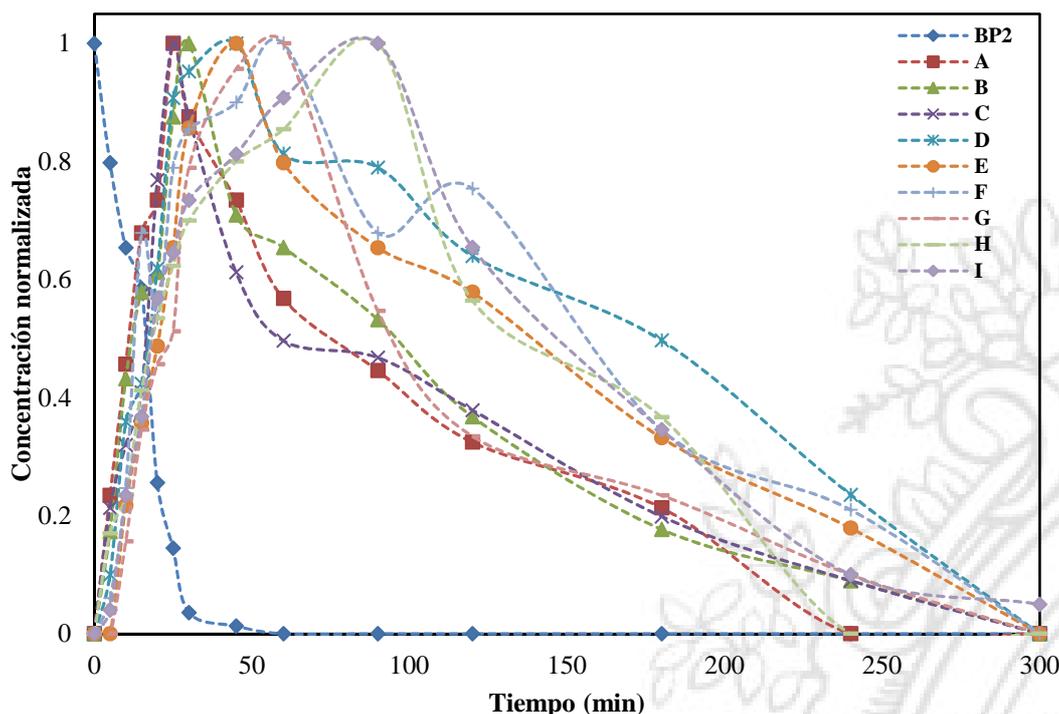


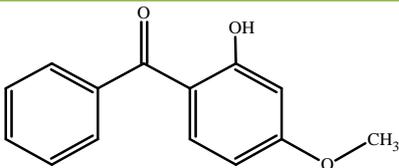
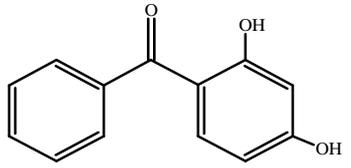
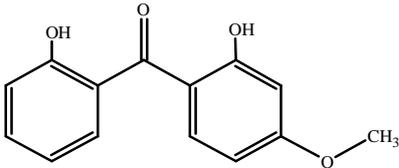
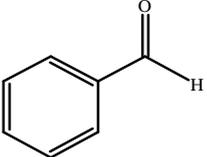
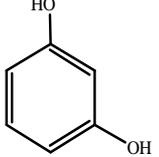
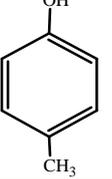
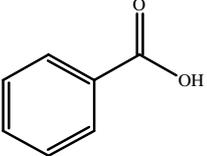
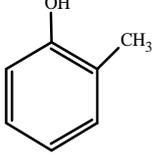
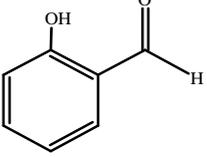
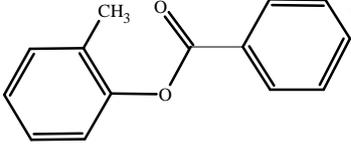
Figura 141 Variación de la concentración normalizada de cada intermediario durante el proceso de remoción de BP2 empleando fotocatalisis heterogénea (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L^{-1} , TiO_2 : 1.2 g L^{-1} , H_2O_2 : 143.1 mg L^{-1} , pH: 8.5, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

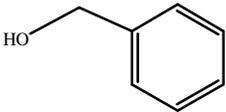
6.5. SUBPRODUCTOS Y RUTA DE DEGRADACIÓN DE BENZOFENONA-3 EMPLEANDO PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

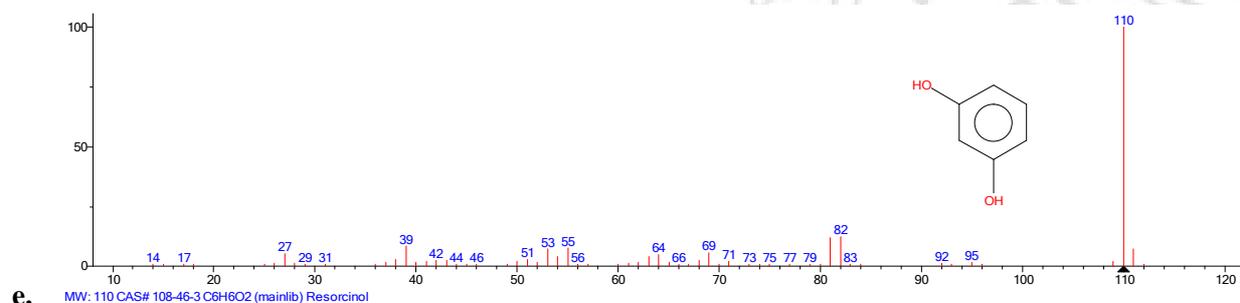
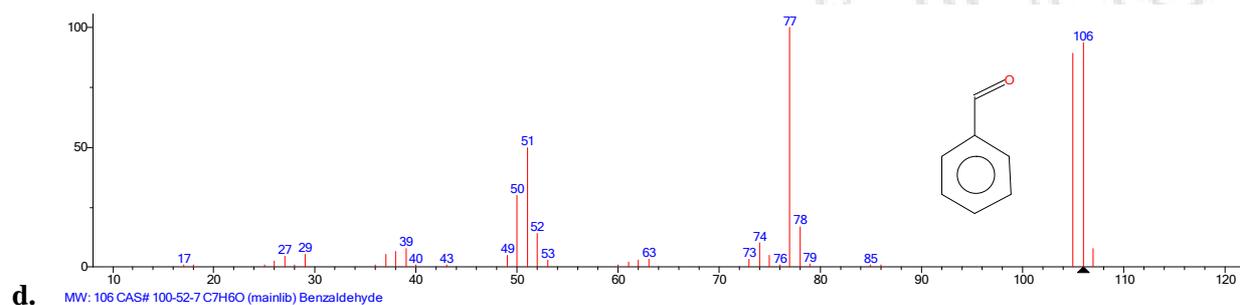
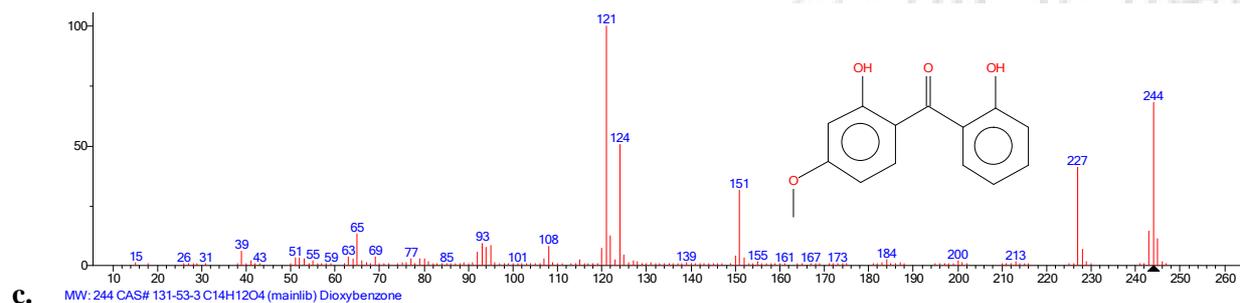
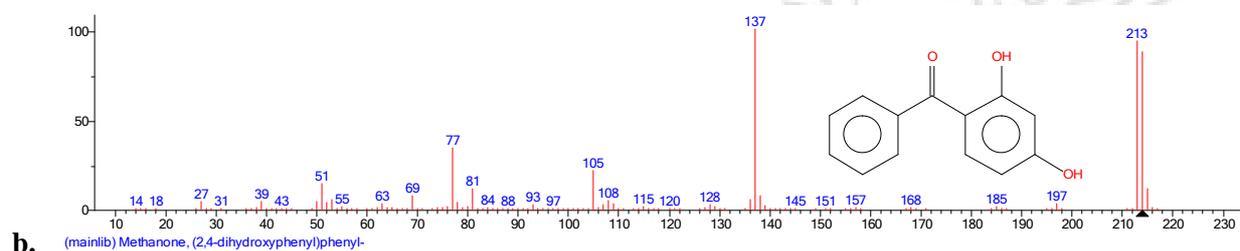
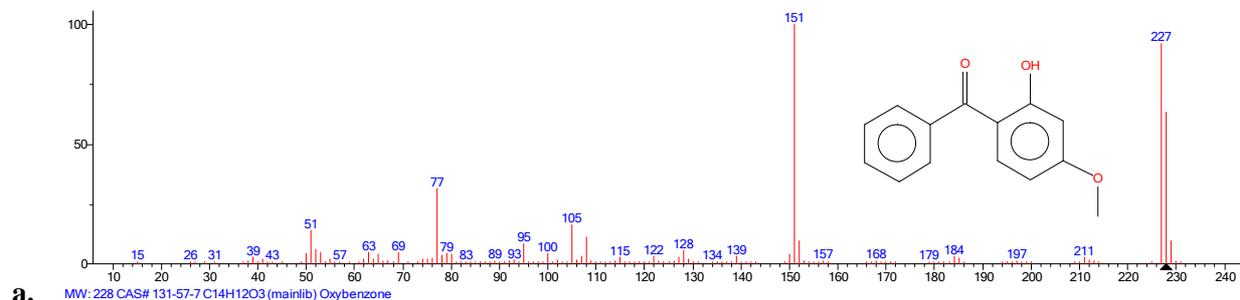
Luego de evaluar la remoción de BP3 empleando las condiciones de mayor eficiencia reportadas en los capítulos 4 y 5 para los procesos foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea, diez subproductos de reacción fueron identificados: 2,4-dihidroxibenzofenona (A, BP1), 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona (B), benzaldehído (C), resorcinol (D), 4-metilfenol (E), ácido benzoico (F), 2-metilfenol (G), 2-hidroxibenzaldehído (H), benzoato de 2-metilfenilo (I) y alcohol bencílico (J). La estructura química, tiempos de retención y fragmentos de los anteriores compuestos son presentados en la Tabla 43. Además, la Figura 142 presenta los respectivos espectros de masa de la BP3 y los intermediarios.

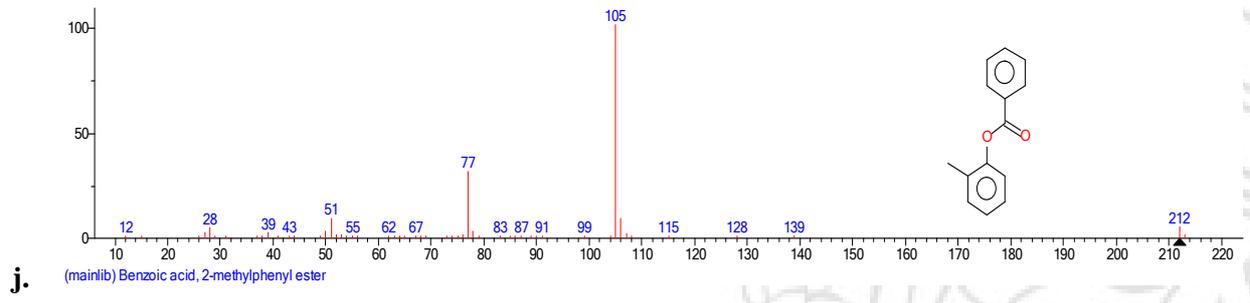
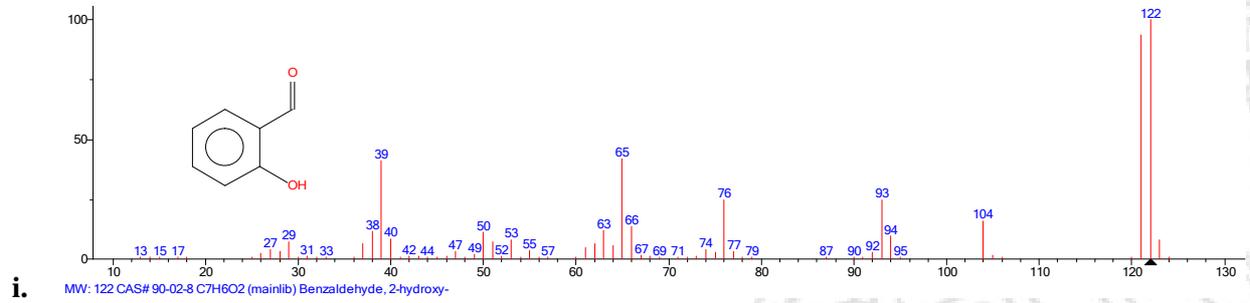
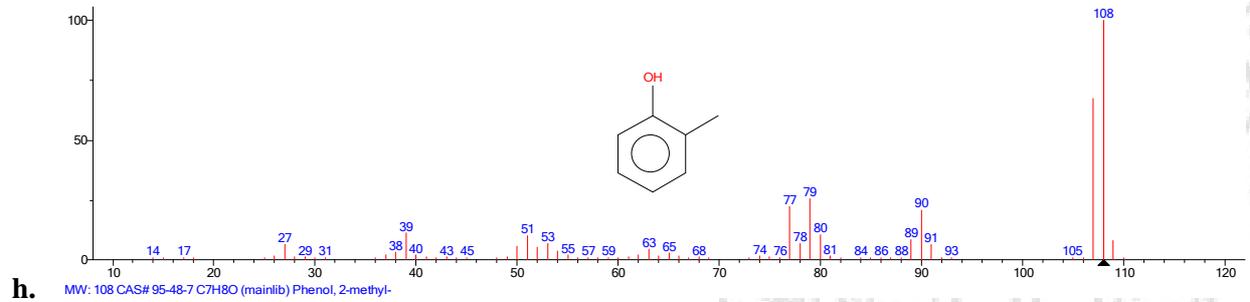
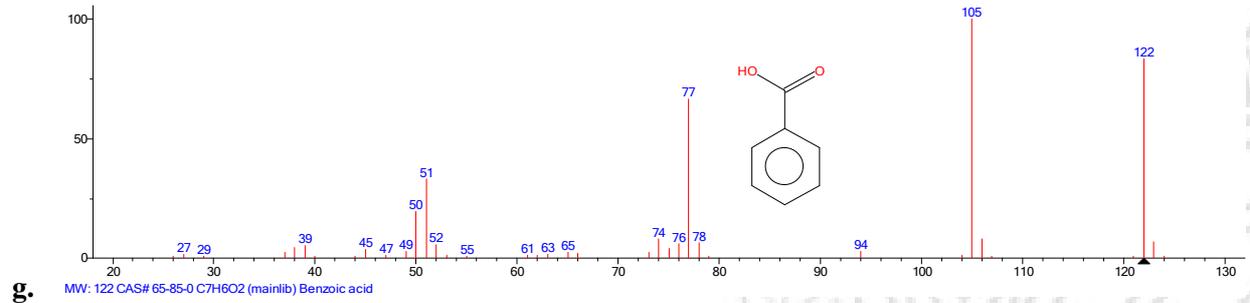
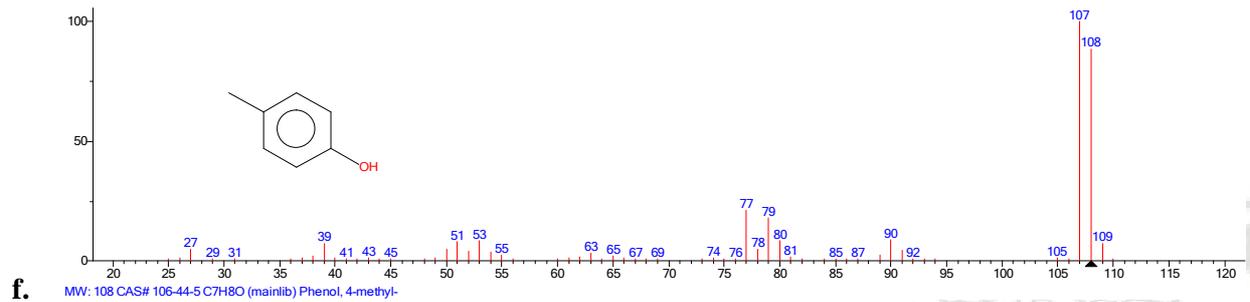
Tabla 43 Intermediarios identificados durante la degradación de BP3 empleando foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea.

Compuesto	Estructura Molecular	Principales fragmentos (m/z)	Tiempo de retención (min)

Benzophenone-3 (BP3)		151, 227, 228	19.50
2,4-Dihidroxibenzofenona (A)		137, 213, 214, 77	17.40
2,2'-Dihidroxi-4-metoxibenzofenona (B)		121, 244, 124	21.70
Benzaldehído (C)		77, 106, 105, 51	8.32
Resorcinol (D)		110, 82	7.54
4-Metilfenol (E)		107, 108, 77	7.07
Ácido benzoico (F)		105, 122, 77, 51	9.00
2-Metilfenol (G)		108, 107, 79	6.60
2-Hidroxi-benzaldehído (H)		122, 121, 65, 39	11.00
Benzoato de 2-metilfenilo (I)		105, 77	15.35

<p>Alcohol bencílico (J)</p>		<p>79, 108, 107</p>	<p>6.30</p>
-------------------------------------	---	---------------------	-------------





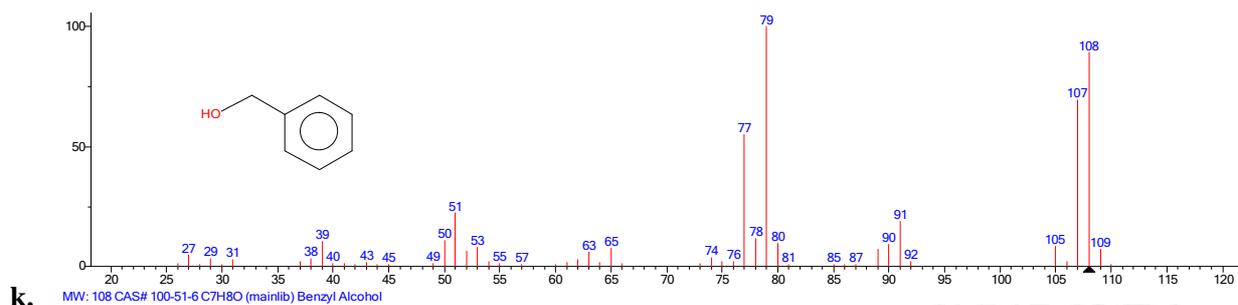


Figura 142 Espectros de masa de la BP3 y sus intermediarios: **a. BP3, b. 2,4-dihidroxibenzofenona, c. 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona, d. benzaldehído, e. resorcinol, f. 4-metilfenol, g. ácido benzoico, h. 2-metilfenol, i. 2-hidroxibenzaldehído, j. benzoato de 2-metilfenil y k. alcohol bencílico.**

En general ha sido reportado por diversos autores que la 2,4-dihidroxibenzofenona (A) y la 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona (B) son los principales productos de la degradación de benzofenona-3 [143]. La BP1 ha sido detectada luego de evaluar el potencial de procesos como la ozonización, el sistema UV/H₂O₂ y algunos procesos enzimáticos en la eliminación de BP3 presente en diferentes matrices. Este compuesto sería generado luego de que la molécula de benzofenona-3 sufra un proceso de desmetilización [75,143]. Por su parte, la formación de 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona indica que la molécula de BP3 es hidroxilada en su anillo aromático no sustituido como consecuencia del ataque del radical OH• sobre su estructura. A y B también han sido reportados como metabolitos de BP3 luego de analizar muestras de orina humana, realizar pruebas sobre poblaciones de ratas y degradación fúngica [75,76]. Como fue mencionado previamente, en muchos procesos que involucran la remoción de compuestos orgánicos empleando al radical hidroxilo, la hidroxilación de las moléculas es una de las etapas iniciales, por lo que en el caso de la BP3, puede darse la adición electrofílica del grupo -OH en las posiciones, orto, meta y para de los dos anillos aromáticos que componen su estructura molecular. En adición, los subproductos C, D, E, F, G y H serían generados a partir de los compuestos A y B luego de una eventual ruptura del enlace entre el grupo carbonilo y uno de los anillos bencénicos que componen la molécula de cada sustrato, acompañado de un subsecuente ataque no específico de los radicales hidroxilo sobre los diferentes enlaces de cada estructura. Específicamente, el benzaldehído (C) y el ácido benzoico (F) fueron reportados por Vione et al. [137] como productos de la foto-transformación de BP3.

Por otro lado, la presencia de benzoato de 2-metilfenilo (I) sería el resultado de una reacción de esterificación secundaria entre los intermediarios F y G. Además, I puede ser posteriormente objeto de oxidación, generándose alcohol bencílico, el cual a la vez puede ser un subproducto de la oxidación de las otras moléculas fenólicas mencionadas. Finalmente, todos los intermediarios podrían ser transformados en compuestos alifáticos luego de la apertura del anillo aromático y posteriormente ser

convertidos en CO_2 y H_2O . Con base en esto, la Figura 143 presenta a los subproductos identificados en la degradación de BP3 empleando foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea con TiO_2 .

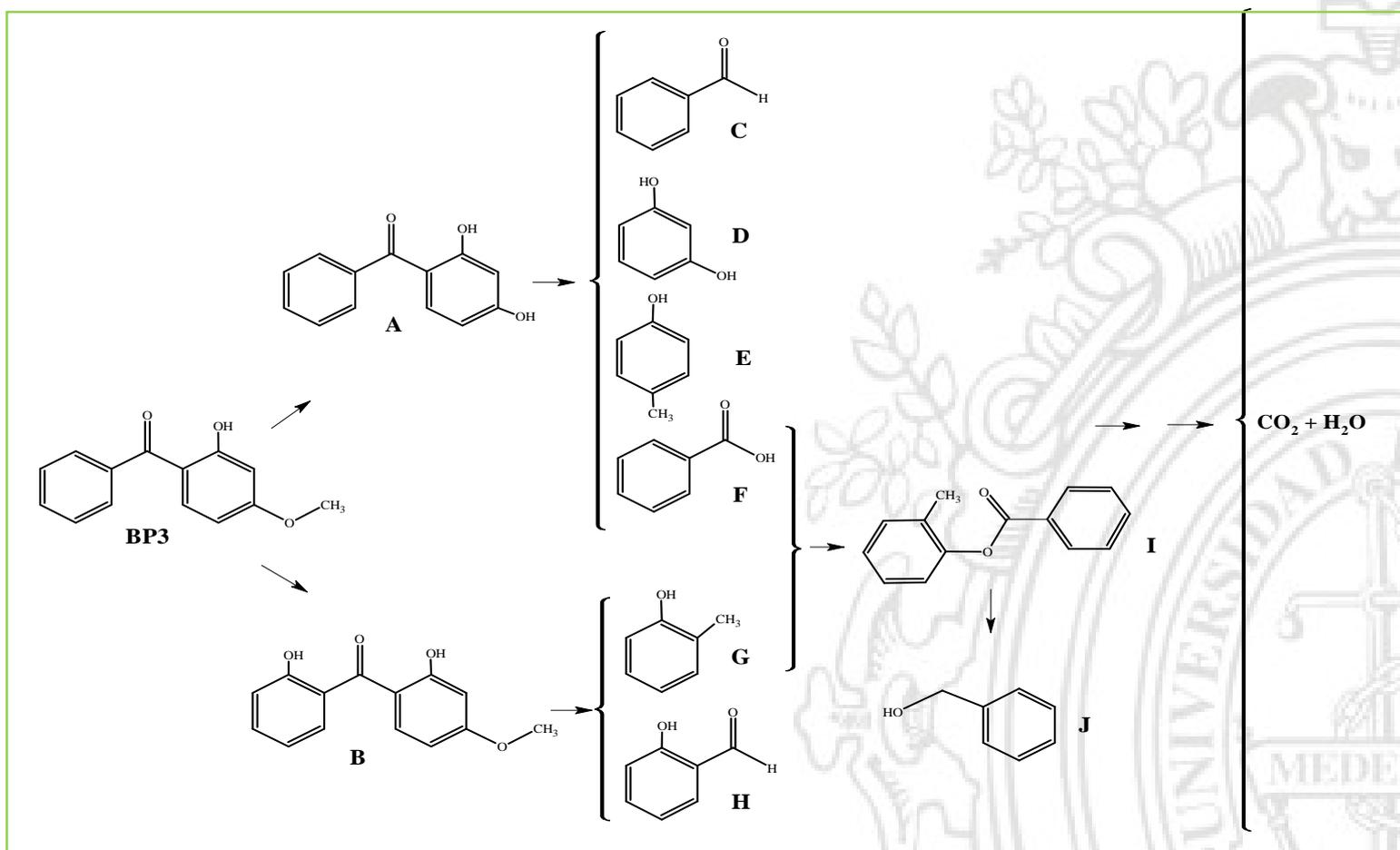


Figura 143 Subproductos de degradación identificados en la remoción de BP3 empleando foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea.

Por último, las Figuras 144 y 145, indican que en menos de 60 minutos de tratamiento, todos los compuestos identificados alcanzan su valor máximo de concentración, la cual es gradualmente reducida hasta casi la total eliminación de cada subproducto. En este sentido, los intermediarios A y B serían degradados primero, conduciendo a la generación del resto de intermediarios, lo cuales, según lo expuesto previamente, son oxidados subsecuentemente por los radicales libres hidroxilo.

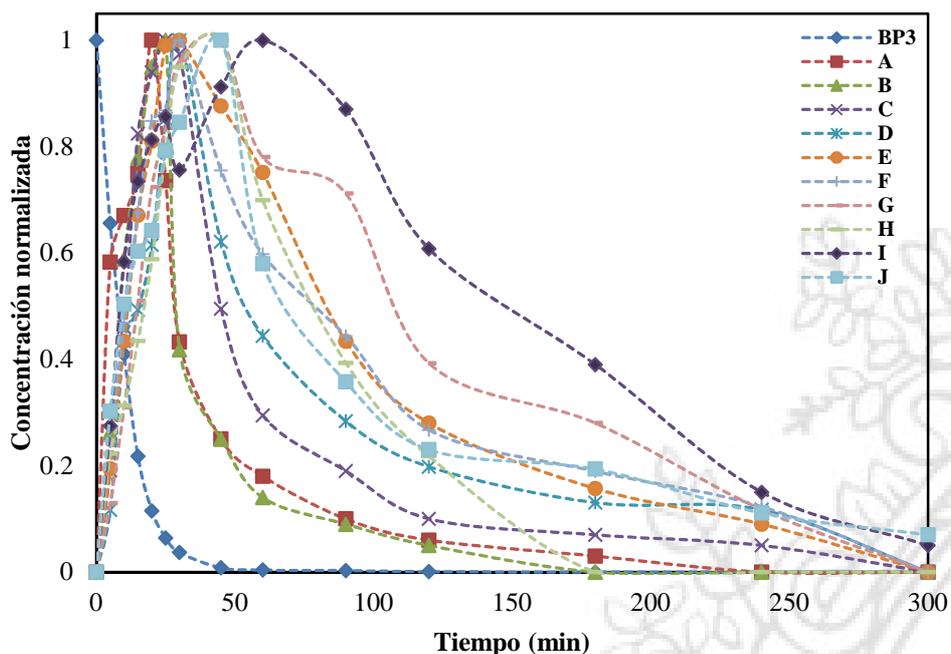


Figura 144 Variación de la concentración normalizada de cada intermediario durante el proceso de remoción de BP3 empleando foto-Fenton (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L^{-1} , Fe^{2+} : 168 mg L^{-1} , H_2O_2 : 3449.3 mg L^{-1} , pH: 3.0, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia 350 W m^{-2}).

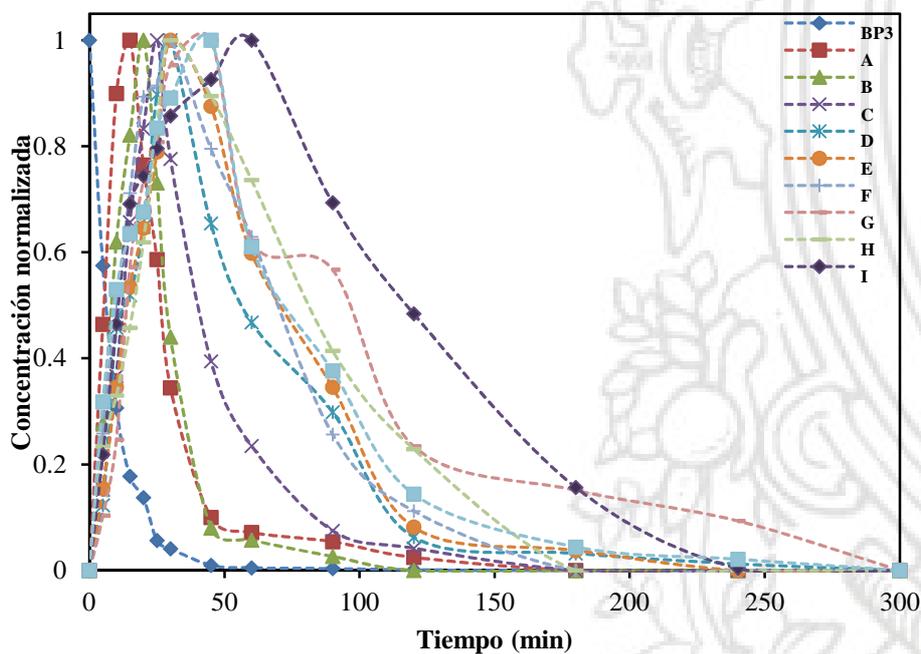


Figura 145 Variación de la concentración normalizada de cada intermediario durante el proceso de remoción de BP3 empleando fotocatalisis heterogénea (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L^{-1} , TiO_2 : 1.2 g L^{-1} , H_2O_2 : 127.4 mg L^{-1} , pH: 9.0, temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiancia: 350 W m^{-2}).

CAPÍTULO VII: DEGRADACIÓN DE DISRUPTORES ENDOCRINOS TIPO ALQUIL-PARABENO Y BENZOFENONA MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA A ESCALA PILOTO EMPLEANDO UN COLECTOR SOLAR TIPO CPC

Los ensayos a escala de planta piloto fueron realizados empleando un colector solar tipo CPC ubicado en la terraza de la Sede de Investigación Universitaria (SIU) de la Universidad de Antioquia, Medellín (1570 metros sobre el nivel del mar). Este dispositivo presenta una orientación norte-sur y una inclinación de 6°. La Tabla 13 (capítulo 3) presenta las especificaciones del mismo, el cual cuenta con una bomba en acero inoxidable que facilita la recirculación del efluente. La radiación solar total incidente sobre el colector fue medida empleando un sensor Kipp & Zonen CUV3 conectado a un control automático programable que permite determinar la irradiancia que ingresa al sistema de tratamiento y registrarla, colectando datos cada minuto. Los experimentos fueron realizados por un tiempo de 9 horas, comprendido entre las 8:00 am y 5:00 pm.

7.1. REMOCIÓN DE DISRUPTORES ENDOCRINOS EMPLEANDO EL PROCESO FOTO-FENTON A ESCALA DE PLANTA PILOTO

7.1.1. Remoción de compuestos tipo alquil-parabeno empleando el proceso foto-Fenton a escala piloto.

Los experimentos de degradación de los compuestos tipo alquil-parabeno a escala de planta piloto empleando el proceso foto-Fenton fueron llevados a cabo considerando las condiciones de mayor remoción determinadas para cada contaminante a escala de laboratorio. Para la realización de los ensayos fueron empleadas las formulaciones comerciales de cada PB y de los reactivos asociados al proceso. Adicionalmente, agua potable con las características físico-químicas descritas en la Tabla 44 fue utilizada como matriz experimental.

Tabla 44 Propiedades físico-químicas del agua potable empleada en los experimentos foto-Fenton a escala de planta piloto para la remoción de PB.

Sistema	Turbiedad (UNT)	Color aparente (UPC)	Cl ₂ residual libre (mg L ⁻¹)	Cloruro (mg L ⁻¹)	Nitrato (mg L ⁻¹)	Sulfato (mg L ⁻¹)	Dureza Total (mg L ⁻¹ CaCO ₃)
MPB	0.06	2	0.9	5.523	2.345	5.990	33.5
EPB	0.05	2	1.0	5.250	2.578	6.180	37.2
Mezcla	0.05	2	0.9	5.175	2.488	6.245	36.6

Teniendo en cuenta lo anterior, las Figuras 146 y 147 presentan la variación en la concentración de MPB y EPB en función de la energía acumulada por unidad de volumen del reactor ($Q_{UV, n}$), calculada teniendo en cuenta la ecuación 45 [144].

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV_{G,n}} \frac{A_r}{V_t} \quad (45)$$

Donde:

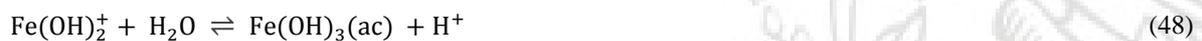
$Q_{UV,n}$: Energía acumulada por unidad de volumen del reactor ($J L^{-1}$).

$UV_{G,n}$: Radiación media útil incidente sobre la superficie del reactor ($W m^{-2}$) en un intervalo de tiempo Δt (s) que representa el tiempo entre dos muestras experimentalmente consecutivas.

A_r : Superficie exterior del reactor (m^2).

V_t : Volumen total del reactor (L).

Las figuras mencionadas permiten apreciar que empleando el colector solar es necesario que una mayor cantidad de energía incida sobre el reactor, lo cual estaría asociado a diferentes condiciones debidas principalmente a la presencia de algunas especies en la solución tratada y al hecho de que no se realiza control sobre varios parámetros involucrados en el proceso, como por ejemplo la temperatura. De esta manera, el incremento de esta variable aumentaría la posibilidad de que el hierro disuelto en el sistema precipite, formando hidróxidos férricos (ecuaciones 46-49), reduciendo así la cantidad de Fe disponible para generar especies oxidantes como el radical hidroxilo [145]. En ausencia de otras sustancias complejantes y debido al bajo producto de solubilidad del hidróxido férrico (K_{ps} $Fe(OH)_3 \sim 10^{-37}$), este compuesto comienza a precipitar a un pH comprendido entre 2.5 y 3.5 dependiendo de la concentración de hierro disuelto; mientras que los hidróxidos ferrosos lo harían a un pH por encima de 6 [146]. Además, un aumento de la temperatura también favorecería la descomposición del peróxido de hidrógeno [147].



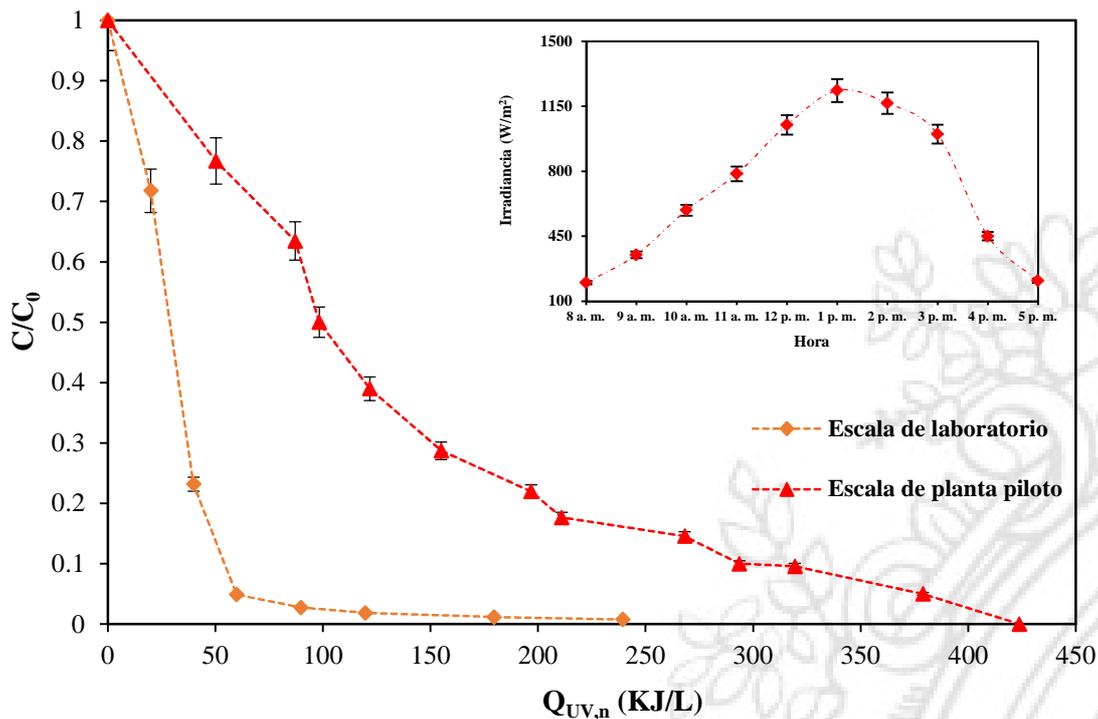


Figura 146 Remoción de MPB empleando foto-Fenton a escala piloto e irradiancia asociada (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L^{-1} , Fe^{2+} : 21 mg L^{-1} , H_2O_2 : 155.4 mg L^{-1} , pH: 3.0).

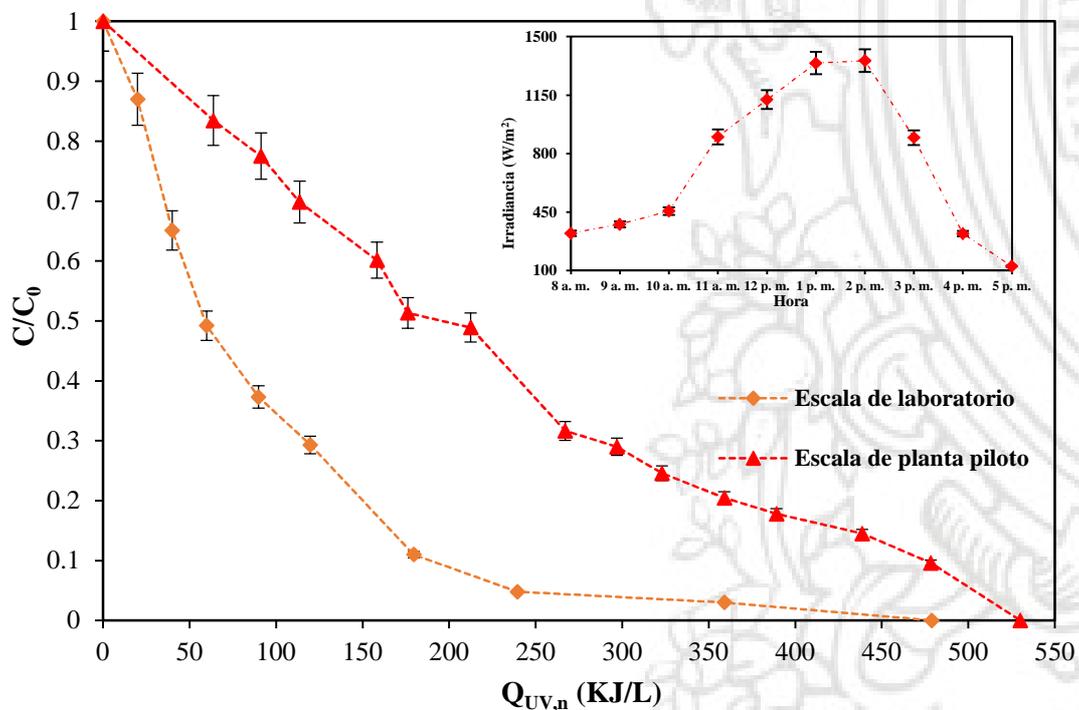


Figura 147 Remoción de EPB empleando foto-Fenton a escala piloto e irradiancia asociada (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L^{-1} , Fe^{2+} : 17.8 mg L^{-1} , H_2O_2 : 136 mg L^{-1} , pH: 3.0).

Adicionalmente, la presencia de iones inorgánicos como cloruros, nitratos y sulfatos en la matriz tratada podría ser otro factor asociado a la reducción en la eficiencia del proceso en comparación con los resultados a escala de laboratorio [148]. La influencia negativa de estas especies está relacionada con la formación de complejos de hierro que disminuyen la disponibilidad de este factor en el sistema, a la reacción con el radical libre hidroxilo presente para dar lugar a otros radicales menos reactivos (efecto scavenger) o a la precipitación de los mismos luego de reaccionar con los iones de hierro disueltos en la solución [149,150]. No obstante, dicho efecto dependerá de la concentración de cada ion en la muestra. En este sentido, los iones cloruro y/o sulfato pueden atrapar a los cationes ferrosos y férricos presentes formando diferentes tipos de complejos que alteran la distribución y la reactividad de las especies de hierro como se muestra en las ecuaciones 50-54 [150].



Es de anotar que previo a la realización de los diferentes ensayos de degradación, se llevaron a cabo algunos experimentos de control o blancos con el fin de evaluar el efecto de la luz solar incidente y la matriz en la que estaban contenidos los analitos sobre el proceso de remoción. En este sentido, tal como en el caso de las pruebas a escala de laboratorio, la radiación solar sola (fotólisis) no condujo a la remoción de un porcentaje significativo (> 5 %) de los contaminantes y hecho que también indicaría que la presencia de los mencionados iones inorgánicos en el agua potable empleada para preparar las soluciones, tampoco tendría un impacto notable en la remoción de los compuestos bajo estudio.

Las ecuaciones 55- 60 por su parte presentan las reacciones que pueden darse entre los diferentes aniones presentes en la solución y los radicales $\text{OH}\cdot$ y el H_2O_2 , lo que conduce a la formación de especies radicales menos reactivas como el $\text{Cl}_2\cdot^-$, el $\text{Cl}\cdot$ y el $\text{SO}_4\cdot^-$ [149,150].



En adición, algunas especies cloradas también pueden reaccionar con el H₂O₂ presente en la solución (ecuaciones 61 y 62), produciendo radicales libres menos activos y elevando el consumo global del reactivo.



Por su parte la presencia de nitratos también ha sido reportada como un factor que eventualmente podría reducir el rendimiento de la reacción, ya que aparte de ser un agente scavenger de radicales OH• también puede absorber la radiación lumínica a la cual es expuesto el sistema (ecuaciones 63-67) [151].



Finalmente, en lo que respecta a los aniones carbonato presentes en la solución tratada (asociados a la dureza del agua), estos pueden reaccionar con los radicales OH• generando al radical CO₃•⁻ el cual presenta una menor capacidad oxidativa en comparación con el radical hidroxilo [152].



Por otro lado, la Figura 148 presenta la evolución del carbono orgánico total disuelto y el respectivo índice de biodegradabilidad DBO₅/DQO para los sistemas tratados. En general, se aprecia una reducción moderada del COT presente y un aumento considerable en la biodegradabilidad de las muestras, sin embargo no se obtiene una mineralización completa de la materia orgánica y tampoco se alcanza sobrepasar una razón DBO₅/DQO de 0.4, lo cual puede asociarse con los diferentes efectos inhibitorios que se presentan al operar el sistema a condiciones de escala piloto y la presencia de especies iónicas en la matriz tratada.

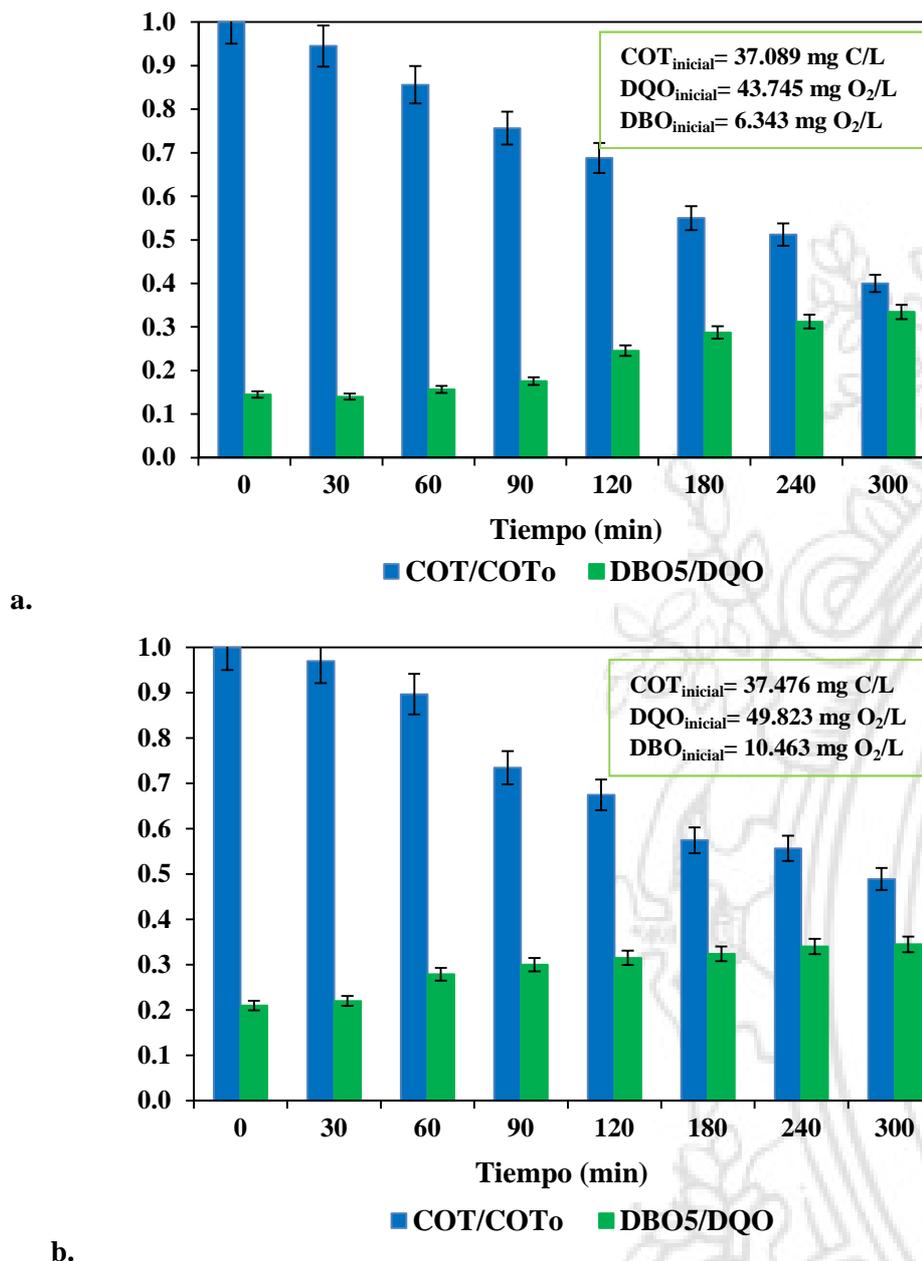


Figura 148 Variación del COT y la razón DBO₅/DQO durante el proceso de remoción de PB empleando foto-Fenton a escala piloto: a. MPB (concentración inicial del contaminante: 50.0 mg L⁻¹, Fe²⁺: 21 mg L⁻¹, H₂O₂: 155.4 mg L⁻¹, pH: 3.0), b. EPB (concentración inicial del contaminante: 50.0 mg L⁻¹, Fe²⁺: 17.8 mg L⁻¹, H₂O₂: 136 mg L⁻¹, pH: 3.0).

Teniendo en cuenta lo anterior, la Figura 149 presenta los resultados de la remoción de una mezcla de igual concentración (1 mg L⁻¹) de MPB y EPB a escala piloto siguiendo la condiciones expuestas en la Tabla 18. De esta forma, se hace notorio que empleando el colector solar es necesario una mayor incidencia energética sobre el sistema en comparación con los resultados obtenidos empleando el dispositivo Suntest CPS+. Esta situación estaría asociada a los comentados efectos inhibitorios que producirían el aumento de la temperatura debido a la radiación solar y su relación con

la precipitación de diferentes especies ferrosas y férricas, el efecto scavenger debido a la presencia de iones disueltos en el agua y la reducción en la cantidad de H_2O_2 disponible como producto de su eventual descomposición a altas temperaturas y su reacción con cloruros y sulfatos, junto con la competencia entre las diferentes moléculas por reaccionar con las especies oxidantes presentes. La evaluación del carbono orgánico total presente en la mezcla y el índice de biodegradabilidad (Figura 150) indica que luego de 300 minutos de tratamiento una reducción del COT cercana al 45 % fue alcanzada mientras la razón DBO_5/DQO fue superior a 0.3 lo cual es muestra de que eventualmente el sistema foto-Fenton empleado sería una buena opción para tratar a nivel de escala piloto sistemas acuosos conteniendo MPB y EPB.

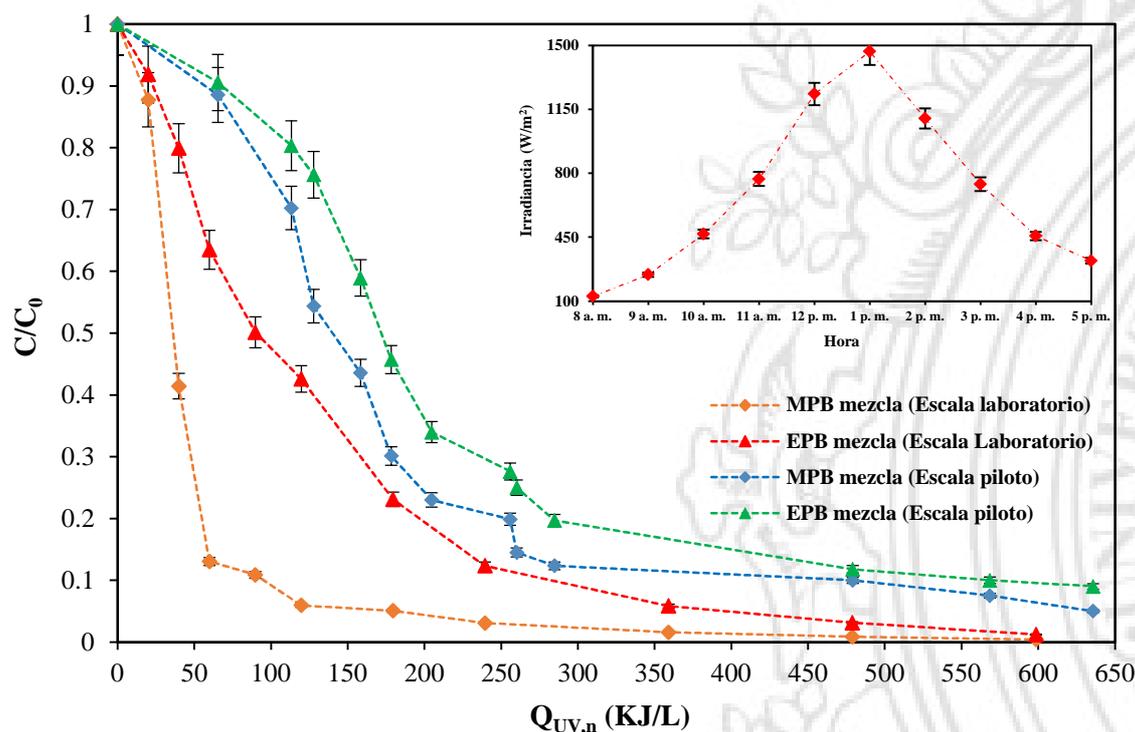


Figura 149 Remoción de una mezcla de PB empleando foto-Fenton a escala piloto e irradiancia asociada (oncentración inicial de cada contaminante: 1.0 mg L^{-1} , Fe^{2+} : 19.4 mg L^{-1} , H_2O_2 : 145.7 mg L^{-1} , pH: 3.0).

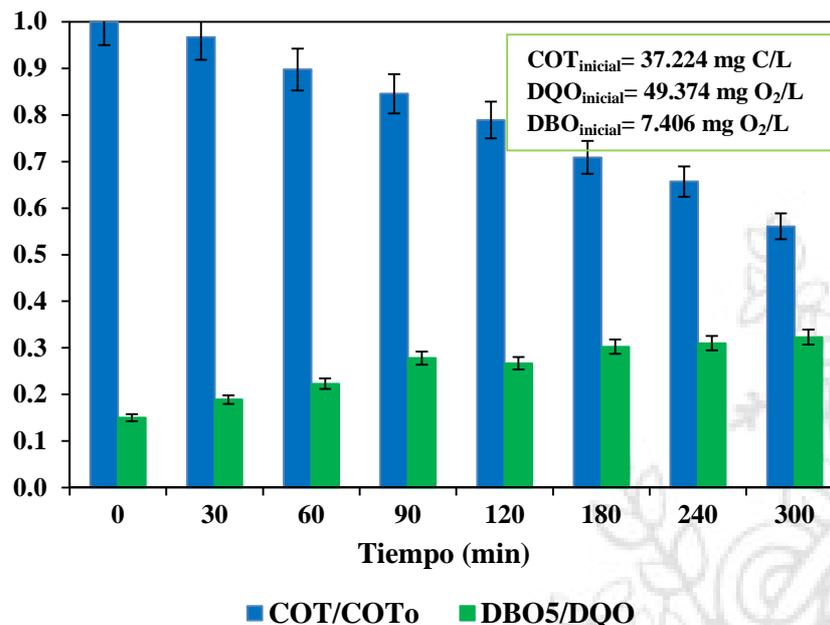


Figura 150 Variación del COT y la razón DBO₅/DQO durante el proceso de remoción de una mezcla de PB empleando foto-Fenton a escala piloto (concentración inicial de cada contaminante: 50.0 mg L⁻¹, Fe²⁺: 19.4 mg L⁻¹, H₂O₂: 145.7 mg L⁻¹, pH: 3.0).

7.1.2. Remoción de compuestos tipo benzofenona empleando el proceso foto-Fenton a escala piloto.

De la misma forma que en el caso de los compuestos tipo PB, fue evaluada la remoción de los sustratos benzofenona-1, benzofenona-2 y benzofenona-3 a escala piloto empleando un colector tipo CPC siguiendo las condiciones expuestas en la Tabla 22. De esta forma las Figuras 151, 152 y 153 presentan la variación de la concentración de cada contaminante en función de la energía acumulada por unidad de volumen del reactor. En este sentido, comparando los resultados obtenidos con aquellos concernientes a la degradación de cada BP empleando foto-Fenton a escala de laboratorio, se hace evidente que es necesario un aumento en la radiación incidente sobre el sistema para alcanzar la total eliminación de cada analito. Estos resultados estarían asociados con los efectos negativos ligados al aumento de la temperatura en el colector lo que implicaría la precipitación de hidróxidos de hierro y la descomposición del H₂O₂, además del efecto scavenger generado por la presencia de cloruros, nitratos y sulfatos en la matriz empleada (concentraciones expuestas en la Tabla 45).

Tabla 45 Propiedades físico-químicas del agua potable empleada en los experimentos foto-Fenton a escala de planta piloto para la remoción de BP.

Sistema	Turbiedad (UNT)	Color aparente (UPC)	Cl ₂ residual libre (mg L ⁻¹)	Cloruro (mg L ⁻¹)	Nitrato (mg L ⁻¹)	Sulfato (mg L ⁻¹)	Dureza Total (mg L ⁻¹ CaCO ₃)
BP1	0.06	2	0.9	5.230	2.456	6.124	34.8
BP2	0.06	2	1.0	5.458	2.500	6.098	36.9
BP3	0.06	2	0.9	5.345	2.356	6.167	35.0
Mezcla	0.06	2	0.9	5.200	2.234	6.056	37.0

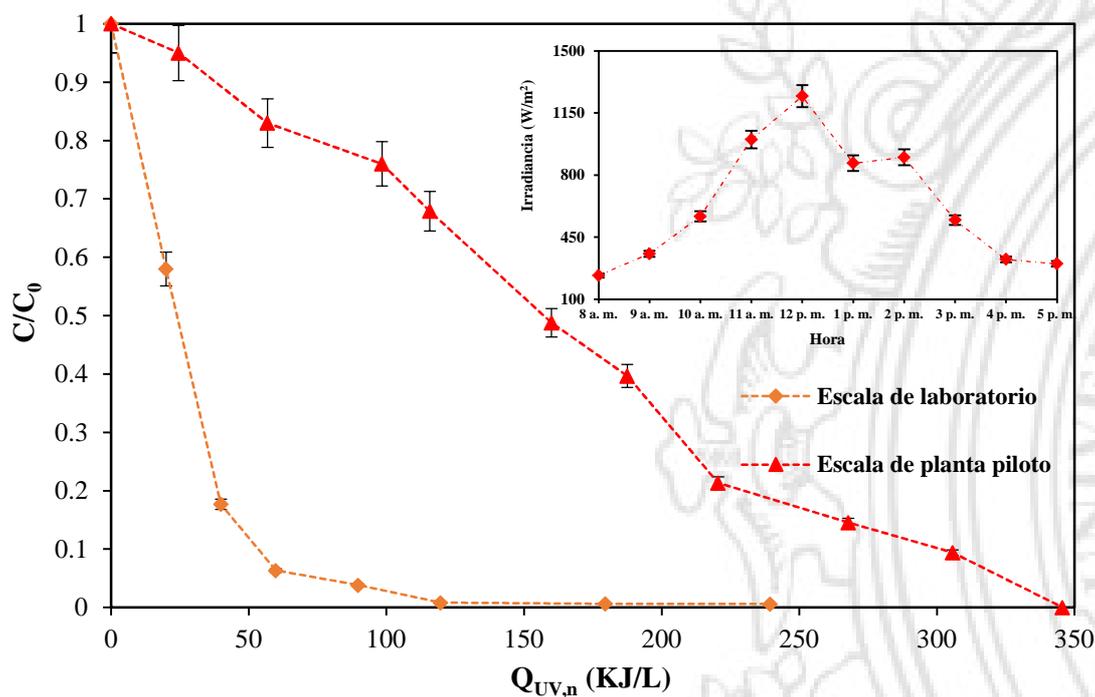


Figura 151 Remoción de BP1 empleando foto-Fenton a escala piloto e irradiancia asociada (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L⁻¹, Fe²⁺: 164.8 mg L⁻¹, H₂O₂: 3513 mg L⁻¹, pH: 3.0).

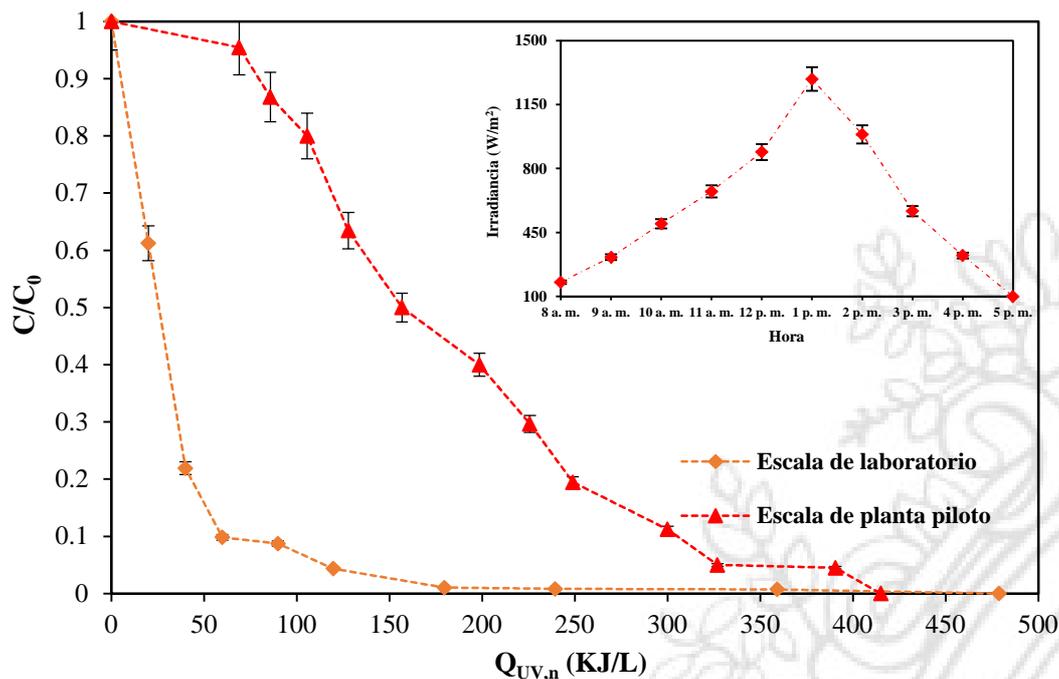


Figura 152 Remoción de BP2 empleando foto-Fenton a escala piloto e irradiancia asociada (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L^{-1} , Fe^{2+} : 152.2 mg L^{-1} , H_2O_2 : 3456.8 mg L^{-1} , pH: 3.0).

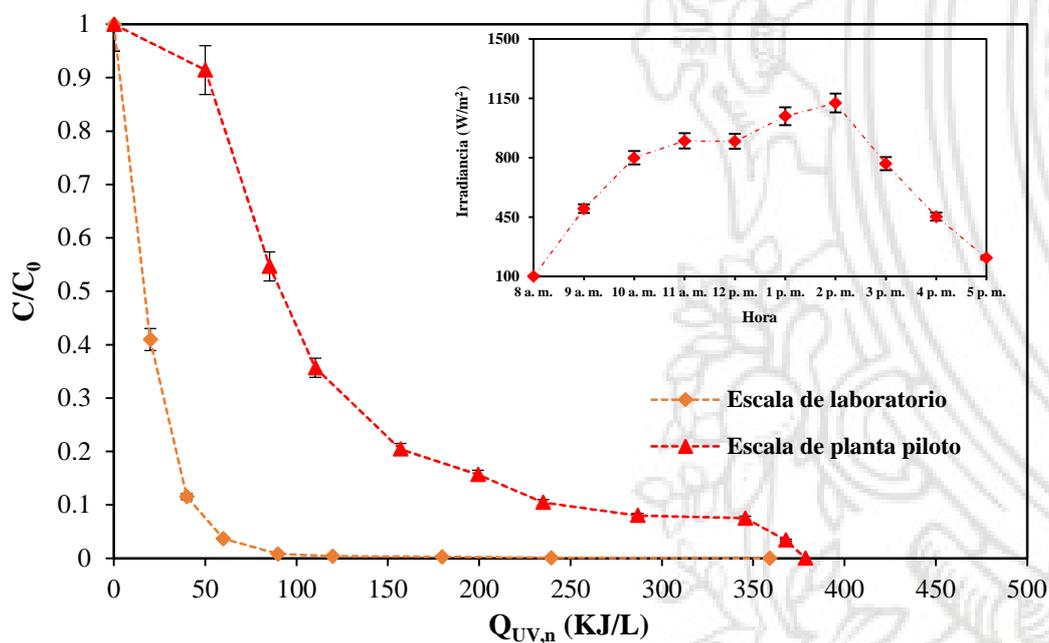
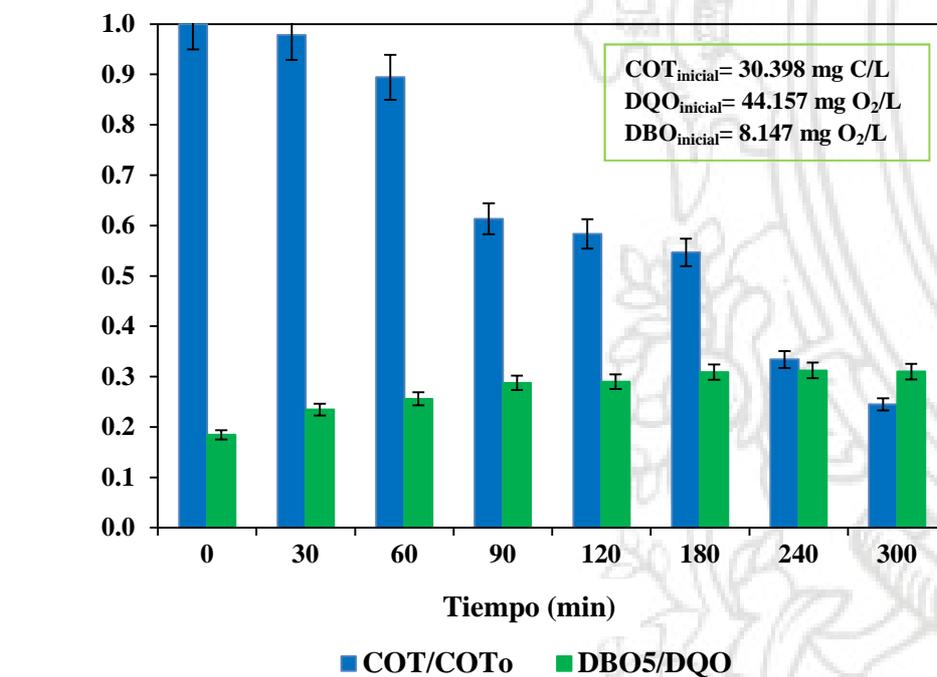
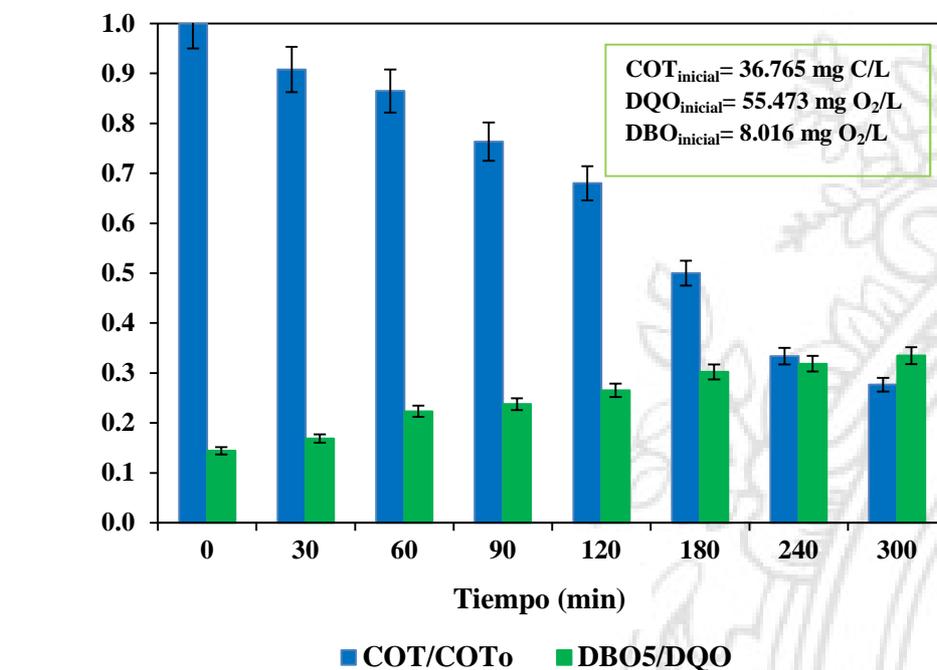
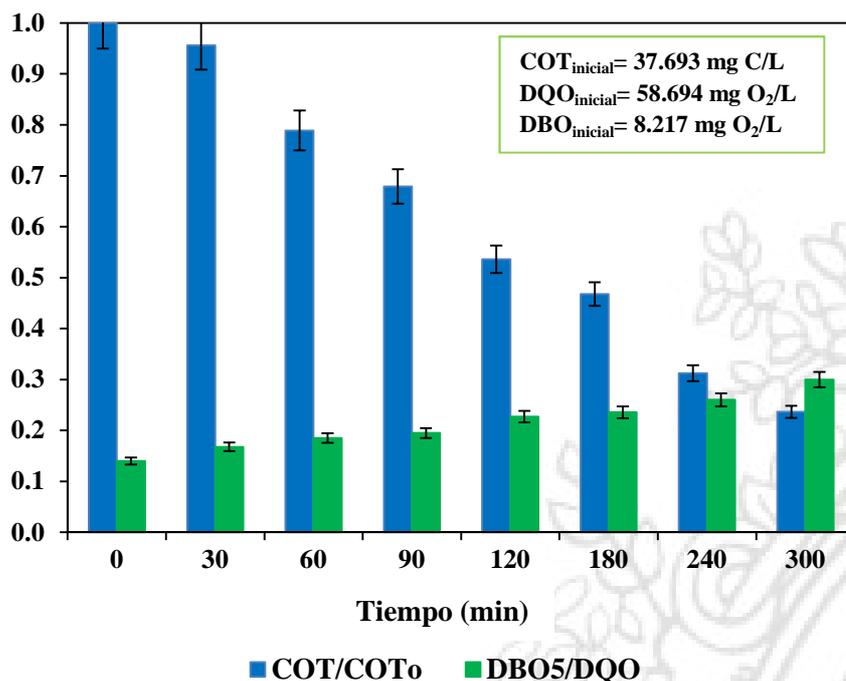


Figura 153 Remoción de BP3 empleando foto-Fenton a escala piloto e irradiancia asociada (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L^{-1} , Fe^{2+} : 168 mg L^{-1} , H_2O_2 : 3449.3 mg L^{-1} , pH: 3.0).

Así mismo, la valoración del carbono orgánico presente en el sistema y el índice de biodegradabilidad (Figura 154) indica que bajo el tratamiento a escala de planta piloto, alrededor del

75 % del COT del sistema fue reducido y se incrementó la razón DBO₅/DQO considerablemente lo cual es muestra de la efectividad del procedimiento seguido en el tratamiento de aguas con contenido de BP.





c.

Figura 154 Variación del COT y la razón DBO₅/DQO durante el proceso de remoción de BP empleando foto-Fenton a escala piloto: a. BP1 (concentración inicial del contaminante: 50.0 mg L⁻¹, Fe²⁺: 164.8 mg L⁻¹, H₂O₂: 3513 mg L⁻¹, pH: 3.0), b. BP2 (concentración inicial del contaminante: 50.0 mg L⁻¹, Fe²⁺: 152.2 mg L⁻¹, H₂O₂: 3456.8 mg L⁻¹, pH: 3.0), c. BP3 (concentración inicial del contaminante: 50.0 mg L⁻¹, Fe²⁺: 168 mg L⁻¹, H₂O₂: 3449.3 mg L⁻¹, pH: 3.0).

Por último, al evaluar la remoción de un mezcla de BP siguiendo las condiciones expuestas en la Tabla 23, se aprecia que llevar a cabo el proceso en el colector solar implica la necesidad de aumentar la energía incidente sobre el reactor con el fin de alcanzar la total eliminación de los sustratos (Figura 156), lo cual estaría asociado a los efectos inhibitorios de la ausencia de control de la temperatura, la presencia de iones inorgánicos disueltos y a la competencia entre las moléculas de cada analito por reaccionar con los radicales hidroxilo y demás especies oxidantes generadas. Además, el estudio de la mineralización y biodegradabilidad de las muestras (Figura 157) indicó que bajo las condiciones experimentales aproximadamente un 45 % del carbono orgánico presente fue removido y la razón DBO₅/DQO fue triplicada, lo cual es señal de la efectividad del tratamiento y su potencial uso en la descontaminación de aguas con presencia de las BP bajo estudio.

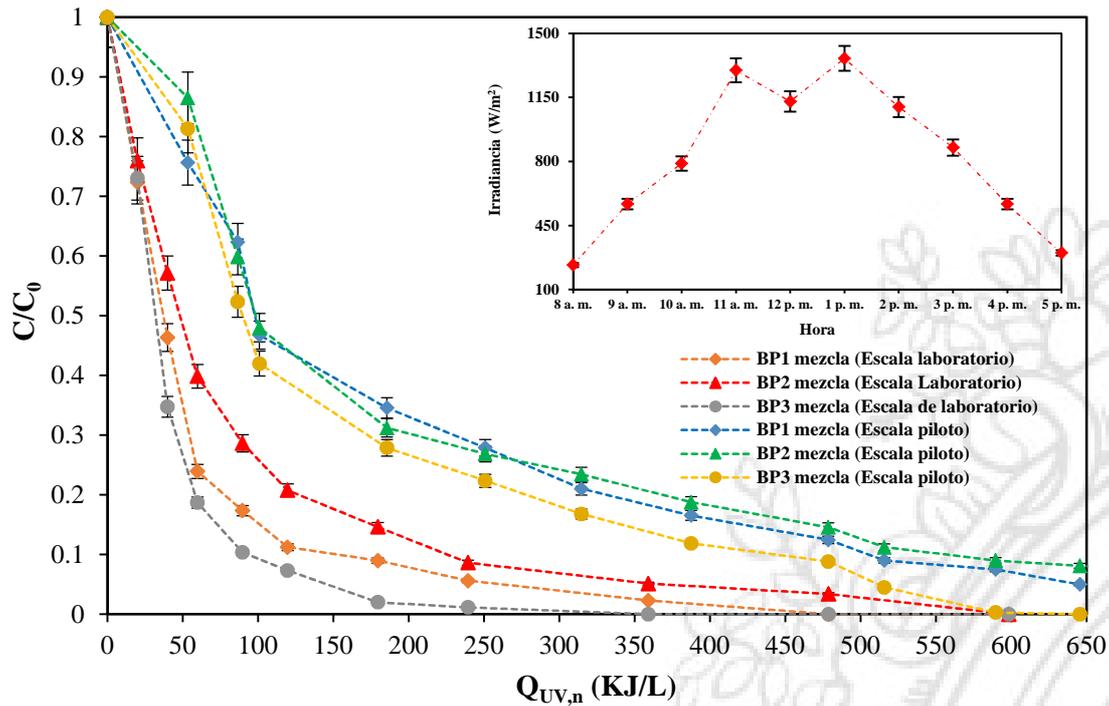


Figura 155 Remoción de una mezcla de BP empleando foto-Fenton a escala piloto (concentración inicial de cada contaminante: 1.0 mg L^{-1} , Fe^{2+} : 161.7 mg L^{-1} , H_2O_2 : 3473 mg L^{-1} , pH: 3.0).

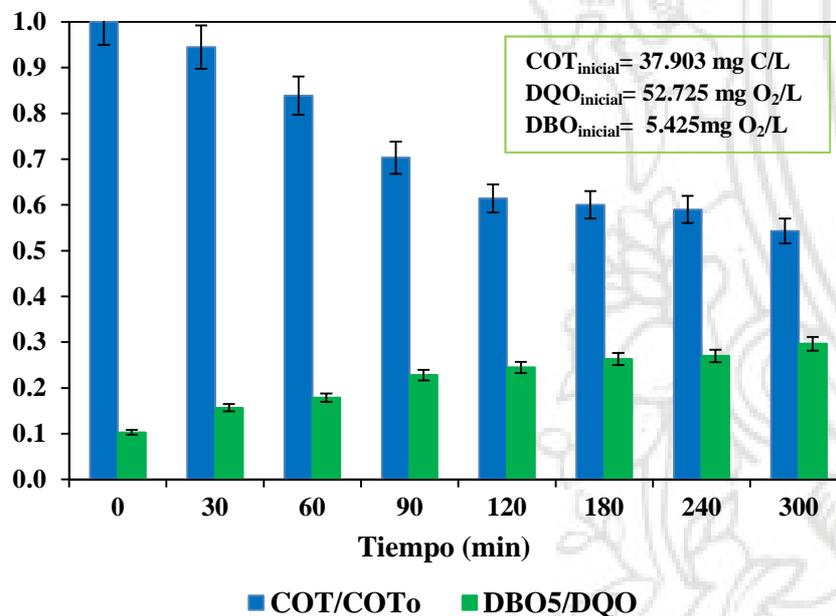


Figura 156 Variación del COT y la razón DBO_5/DQO durante el proceso de remoción de una mezcla de BP empleando foto-Fenton a escala piloto (concentración inicial de cada contaminante: 50.0 mg L^{-1} , Fe^{2+} : 161.7 mg L^{-1} , H_2O_2 : 3473 mg L^{-1} , pH: 3.0).

7.2. REMOCIÓN DE DISRUPTORES ENDOCRINOS EMPLEANDO FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA A ESCALA DE PLANTA PILOTO

7.2.1. Remoción de compuestos tipo alquil-parabeno empleando fotocátalisis heterogénea a escala piloto.

Los ensayos a escala piloto empleando fotocátalisis heterogénea con TiO₂ fueron llevados a cabo considerando las condiciones de mayor remoción a escala de laboratorio reportadas en la Tabla 27 y empleando agua potable como matriz (características reportadas en la Tabla 46).

Tabla 46 Propiedades físico-químicas del agua potable empleada en los experimentos fotocátalisis heterogénea a escala de planta piloto para la remoción de PB.

Sistema	Turbiedad (UNT)	Color aparente (UPC)	Cl ₂ residual libre (mg L ⁻¹)	Cloruro (mg L ⁻¹)	Nitrato (mg L ⁻¹)	Sulfato (mg L ⁻¹)	Dureza Total (mg L ⁻¹ CaCO ₃)
MPB	0.06	2	1.0	5.300	2.453	6.123	35.8
EPB	0.06	2	1.0	5.150	2.445	6.154	36.2
Mezcla	0.06	2	1.0	5.257	2.450	6.115	35.8

De esta manera las Figuras 157 y 158 presentan el porcentaje de degradación de cada parabeno y la cantidad de energía acumulada en función del volumen del reactor. Ambas gráficas permiten observar que empleando el colector solar es necesaria una mayor exposición de cada sistema a la radiación solar. Estos resultados estarían asociados a dos factores, uno el aumento de temperatura debido a la falta de control de dicho parámetro, lo cual favorecería la descomposición del peróxido de hidrógeno y por ende mermaría su efecto como aceptor de electrones; y la presencia de diferentes iones inorgánicos en el sistema, que reaccionarían con los radicales hidroxilo generados y con el H₂O₂ reduciendo el potencial de oxidación del sistema fotocatalítico (ecuaciones 55-68). Además, ha sido reportado que algunos iones incluyendo al Cl⁻ (ecuaciones 69 y 70), pueden reaccionar con los huecos (h⁺) generados tras la excitación del catalizador, disminuyendo la disponibilidad de éstos para oxidar ya sea a la materia orgánica o al H₂O adsorbida sobre la superficie (reacción que genera radicales OH•) [153].



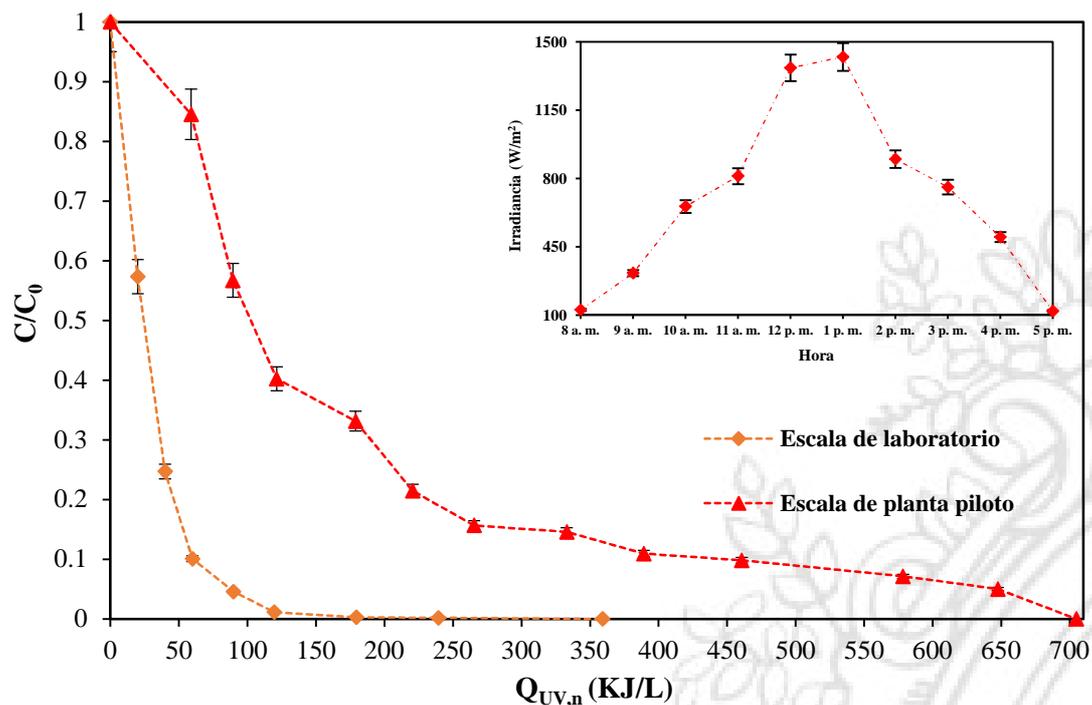


Figura 157 Remoción de MPB empleando fotocatalisis heterogénea a escala piloto e irradiancia asociada (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L^{-1} , TiO_2 : 1.3 g L^{-1} , H_2O_2 : 145.8 mg L^{-1} , pH: 9.0).

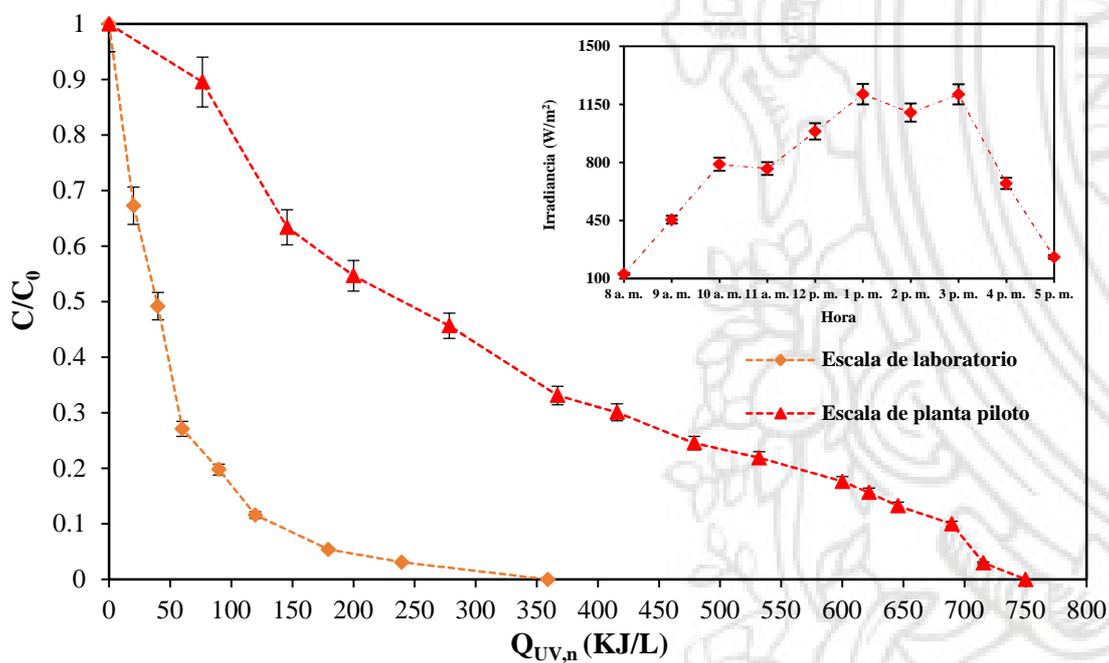


Figura 158 Remoción de EPB empleando fotocatalisis heterogénea a escala piloto e irradiancia asociada (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L^{-1} , TiO_2 : 0.95 g L^{-1} , H_2O_2 : 120.7 mg L^{-1} , pH: 7.3).

Por su parte el estudio de la mineralización y biodegradabilidad de las muestras (Figura 159) indica que en efecto, el tratamiento permite reducir cerca del 80 % del contenido de materia orgánica y que el índice DBO₅/DQO se incrementa en más de 2.5 veces.

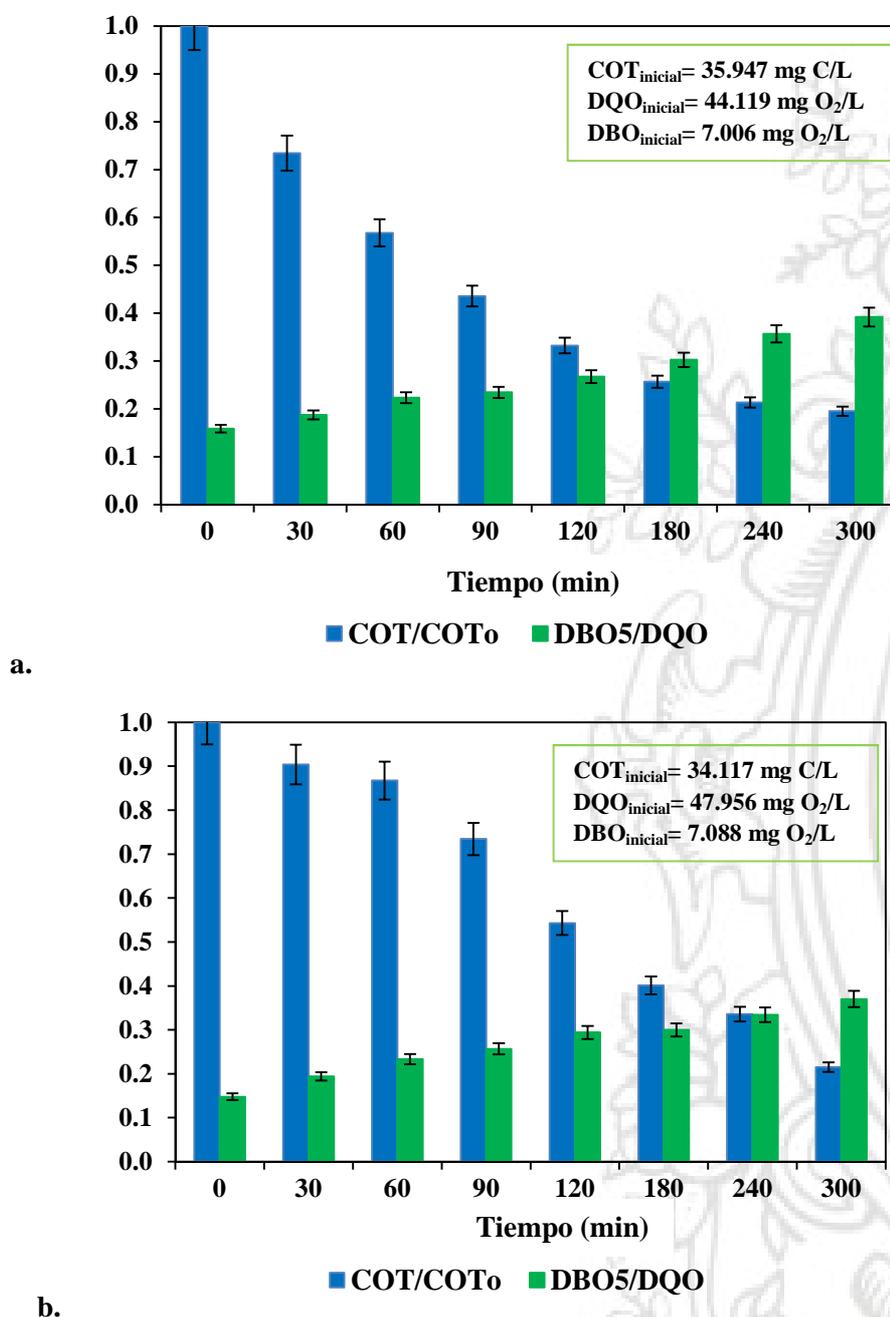


Figura 159 Variación del COT y la razón DBO₅/DQO durante el proceso de remoción de PB empleando fotocatalisis heterogénea a escala piloto: a. MPB (concentración inicial del contaminante: 50.0 mg L⁻¹, TiO₂: 1.3 g L⁻¹, H₂O₂: 145.8 mg L⁻¹, pH: 9.0), b. EPB (concentración inicial del contaminante: 50.0 mg L⁻¹, TiO₂: 0.95 g L⁻¹, H₂O₂: 120.7 mg L⁻¹, pH: 7.3).

Adicionalmente, fue evaluada la fotodegradación de una mezcla de PB con igual concentración (1 mg L⁻¹), siguiendo las condiciones reportadas en la Tabla 30. Los resultados presentados por la

Figura 160, indican que a nivel de escala piloto es necesario una mayor energía incidente respecto a los ensayos a escala de laboratorio, lo cual aparte de estar asociado con los efectos de temperatura y presencia de especies inorgánicas, está relacionado con la competencia entre las moléculas de cada sustrato por reaccionar con los radicales generados en el sistema y su inespecificidad o no selectividad a la hora de reaccionar con la materia orgánica.

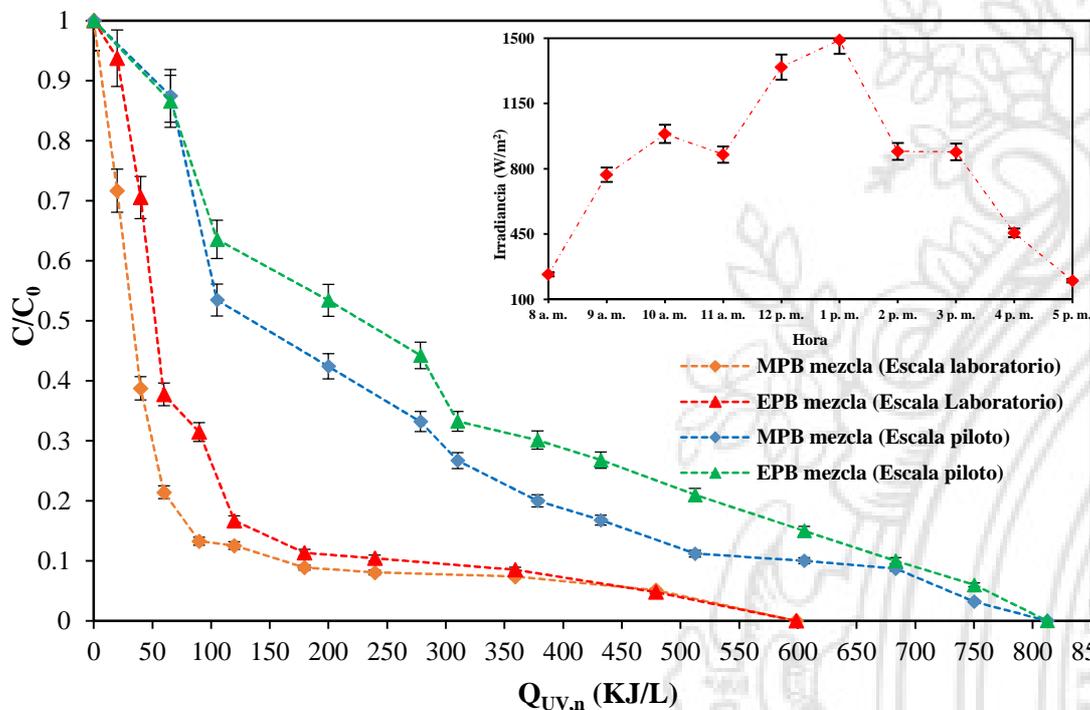


Figura 160 Remoción de una mezcla de PB empleando fotocatalisis heterogénea a escala piloto e irradiancia asociada (concentración inicial de cada contaminante: 1.0 mg L^{-1} , TiO_2 : 1.1 g L^{-1} , H_2O_2 : 133.3 mg L^{-1} , pH: 8.2).

Finalmente la Figura 161 indica que la variación de la relación COT/COT_0 en la muestra tratada implicó una mineralización alrededor del 50 % y un índice DBO_5/DQO de 0.36, que representa un aumento notable de la biodegradabilidad de la muestra, lo cual permite inferir que el tratamiento $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{radiación}$ es un potencial mecanismo apropiado para la eliminación de PB presentes en el agua.

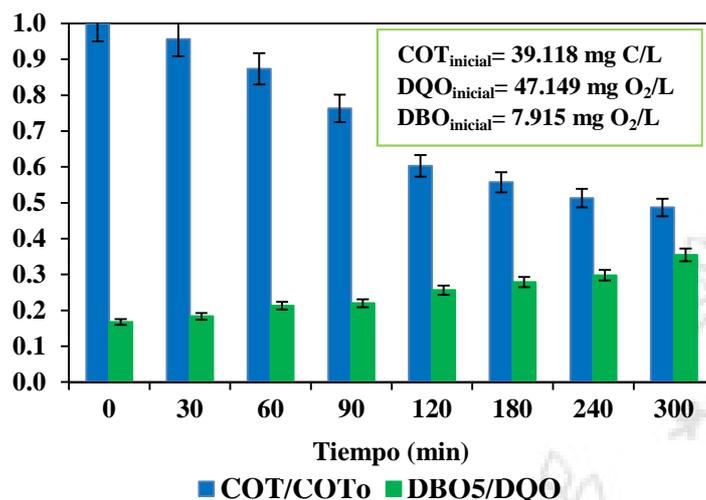


Figura 161 Variación del COT y la razón DBO₅/DQO durante el proceso de remoción de una mezcla de PB empleando fotocátalisis heterogénea a escala piloto (concentración inicial de cada contaminante: 50.0 mg L⁻¹, TiO₂: 1.1 g L⁻¹, H₂O₂: 133.3 mg L⁻¹, pH: 8.2).

7.2.2. Remoción de compuestos tipo benzofenona empleando fotocátalisis heterogénea a escala piloto.

La remoción de compuestos tipo benzofenona empleando fotocátalisis heterogénea a escala piloto fue llevada a cabo siguiendo las condiciones expuestas en la Tabla 34 y empleando como medio agua potable, cuyas condiciones físico-químicas se presentan en la Tabla 47.

Tabla 47 Propiedades físico-químicas del agua potable empleada en los experimentos fotocátalisis heterogénea a escala de planta piloto para la remoción de BP.

Sistema	Turbiedad (UNT)	Color aparente (UPC)	Cl ₂ residual libre (mg L ⁻¹)	Cloruro (mg L ⁻¹)	Nitrato (mg L ⁻¹)	Sulfato (mg L ⁻¹)	Dureza Total (mg L ⁻¹ CaCO ₃)
BP1	0.06	2	1.0	5.288	2.414	6.111	36.0
BP2	0.06	2	0.9	5.126	2.404	6.056	35.7
BP3	0.06	2	0.95	5.258	2.395	6.097	35.6
Mezcla	0.06	2	1.0	5.100	2.423	6.112	36.1

Las Figuras 162, 163 y 164 presentan la variación de la concentración de BP1, BP2 y BP3 en función de la energía acumulada respectivamente. En general, los gráficos indican que empleando el colector solar es más complejo remover los sustratos, situación que está asociada al efecto negativo (tipo scavenger) que genera la presencia de compuestos inorgánicos (Cl⁻, SO₄⁻², NO₃⁻, CO₃⁻²) reduciendo la disponibilidad de radicales libre hidroxilo, de peróxido de hidrógeno y h⁺ según sea el caso.

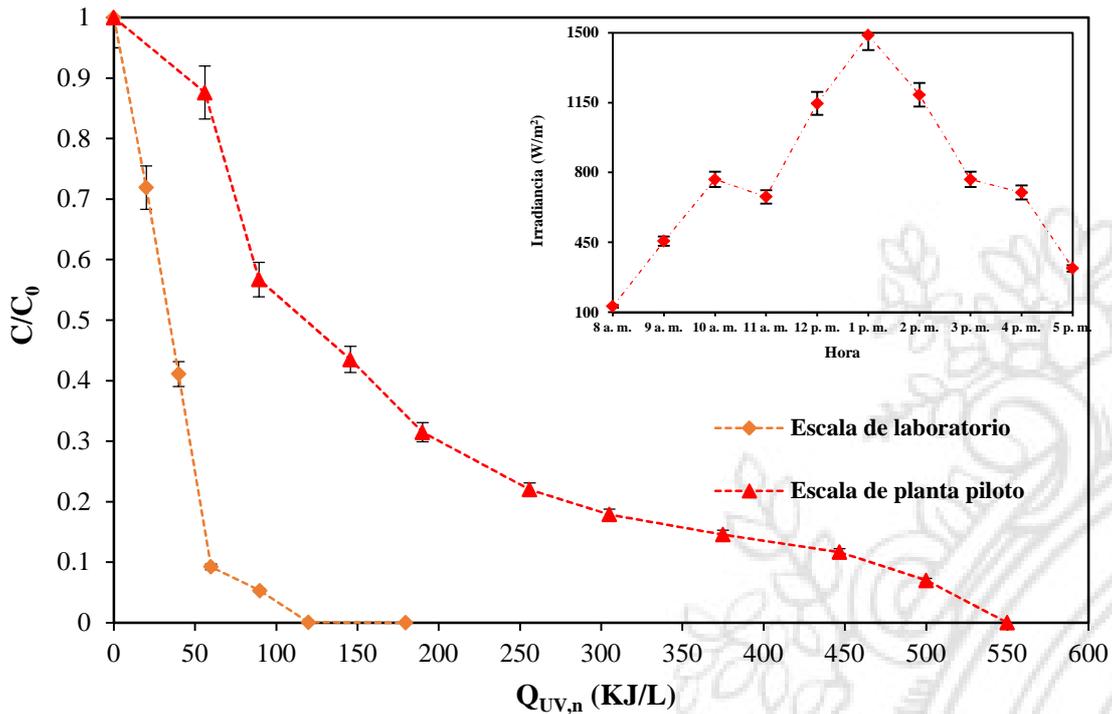


Figura 162 Remoción de BP1 empleando fotocatalisis heterogénea a escala piloto e irradiancia asociada (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L^{-1} , TiO_2 : 1.3 g L^{-1} , H_2O_2 : 130.8 mg L^{-1} , pH: 8.5).

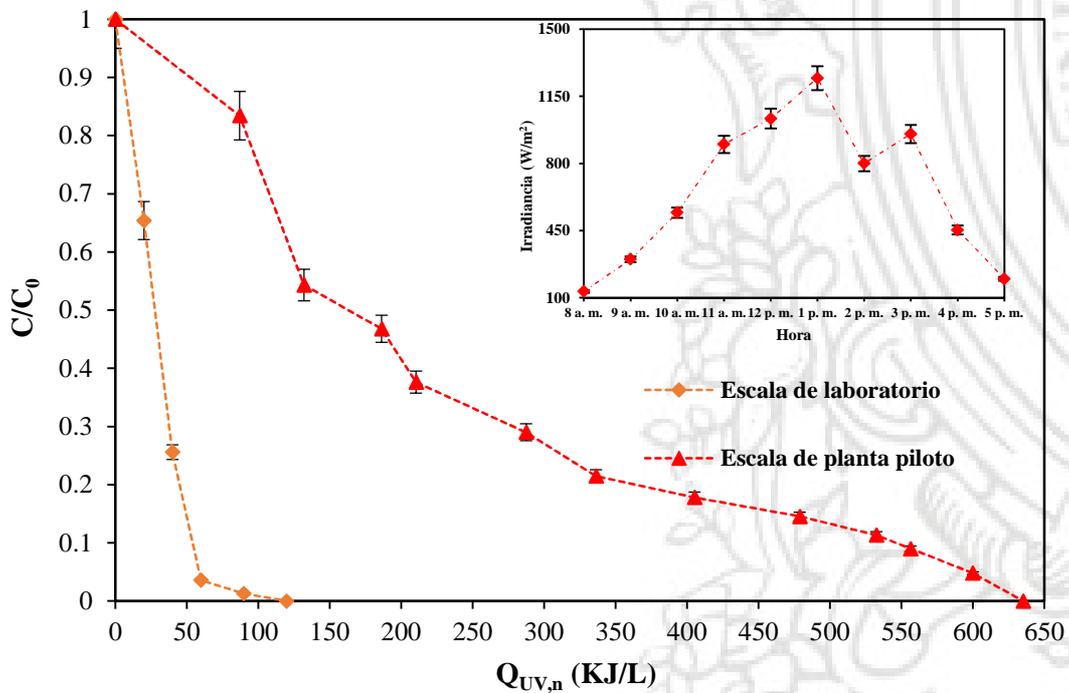


Figura 163 Remoción de BP2 empleando fotocatalisis heterogénea a escala piloto e irradiancia asociada (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L^{-1} , TiO_2 : 1.2 g L^{-1} , H_2O_2 : 143.1 mg L^{-1} , pH: 8.5).

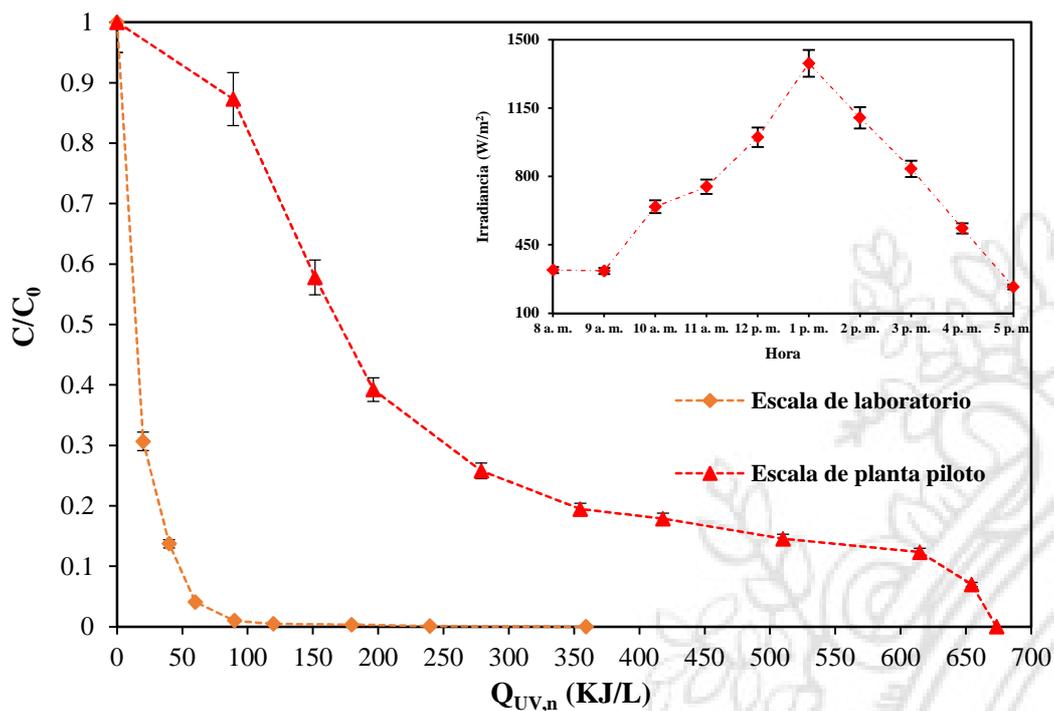
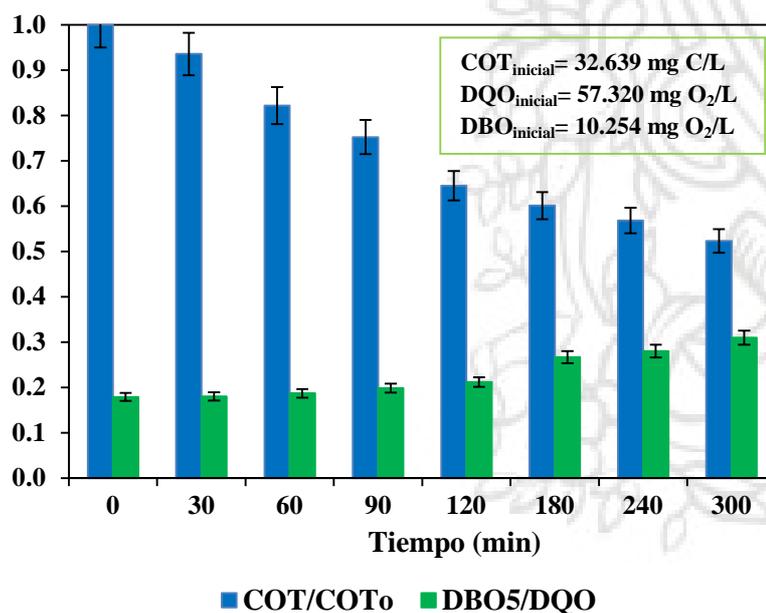


Figura 164 Remoción de BP3 empleando fotocatalisis heterogénea a escala piloto e irradiancia asociada (concentración inicial del contaminante: 1.0 mg L^{-1} , TiO_2 : 1.2 g L^{-1} , H_2O_2 : 127.4 mg L^{-1} , pH: 9.0).

Por su parte, la variación del COT de cada tratamiento indica que se alcanzó una eliminación de la materia orgánica cercana al 48 %, 44 % y 60 % para la BP1, BP2 y BP3 respectivamente (Figura 165). Asimismo, se aprecia un aumento en el índice DBO_5/DQO lo que implica un aumento en la biodegradabilidad de las muestras, exponiendo la efectividad del proceso foto-catalítico en la remoción de los sustratos.



a.

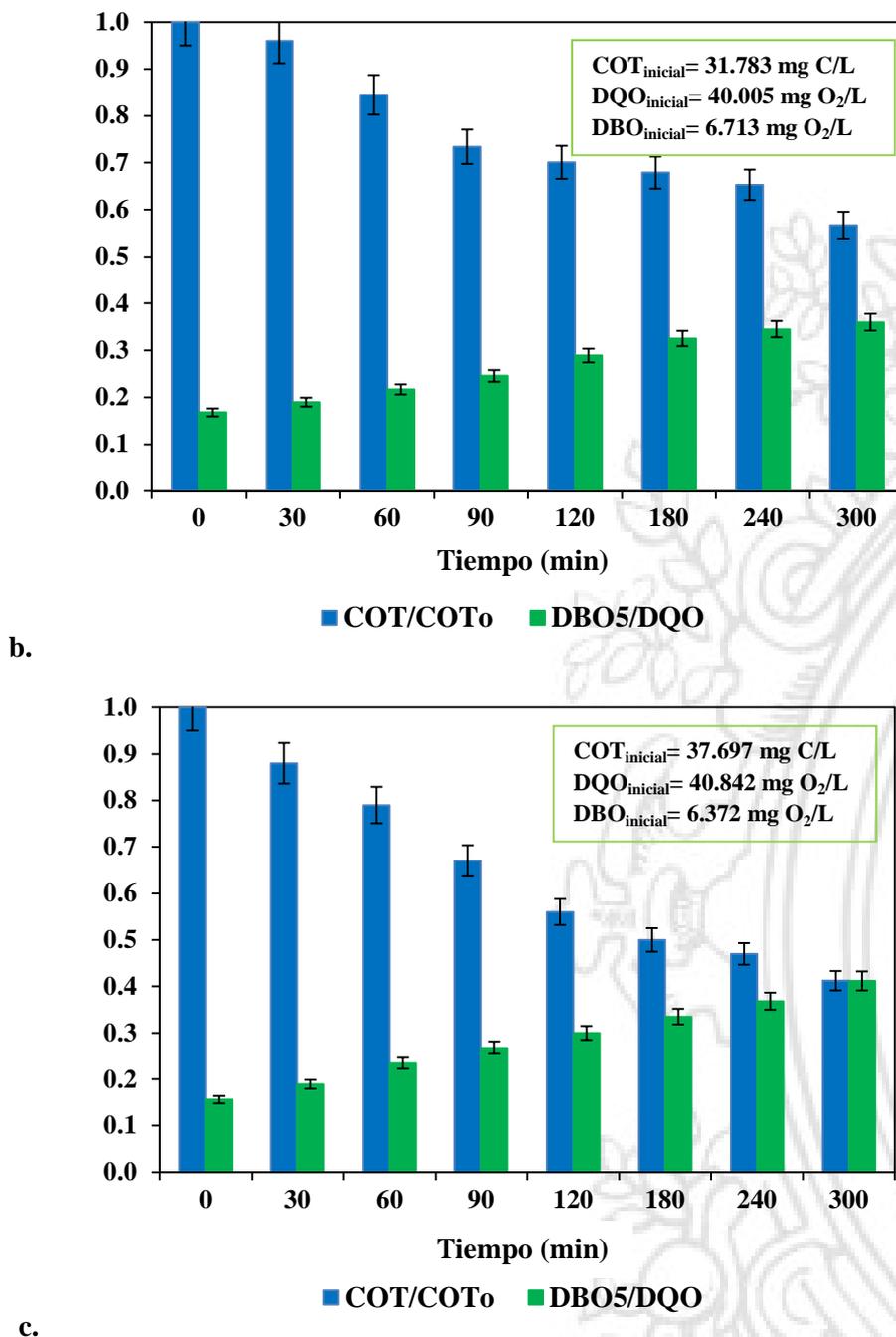


Figura 165 Variación del COT y la razón DBO₅/DQO durante el proceso de remoción de BP empleando fotocátalisis heterogénea a escala piloto: a. BP1 (concentración inicial del contaminante: 50.0 mg L⁻¹, TiO₂: 1.3 g L⁻¹, H₂O₂: 130.8 mg L⁻¹, pH: 8.5), b. BP2 (concentración inicial del contaminante: 50.0 mg L⁻¹, TiO₂: 1.2 g L⁻¹, H₂O₂: 143.1 mg L⁻¹, pH: 8.5), c. BP3 (concentración inicial del contaminante: 50.0 mg L⁻¹, TiO₂: 1.2 g L⁻¹, H₂O₂: 127.4 mg L⁻¹, pH: 9.0).

La Figura 166 presenta los resultados concernientes al tratamiento de una mezcla de BP siguiendo las condiciones establecidas previamente en el capítulo 5 (Tabla 37). De esta forma se aprecia que a pesar de que a escala piloto es necesaria una mayor incidencia de energía sobre el reactor, el sistema permite la remoción total de los analitos y los efectos inhibitorios que disminuirían el desempeño del tratamiento están asociados a la competencia de cada molécula de contaminante por reaccionar con los radicales y los ya comentados efectos negativos del aumento de la temperatura y presencia de aniones. Además, la Figura 167 presenta los resultados concernientes a la variación de las razones COT/COT_0 y DBO_5/DQO los cuales reflejan que parte de la materia orgánica presente es convertida en CO_2 y H_2O , y un aumento de la biodegradabilidad de las muestras tratadas.

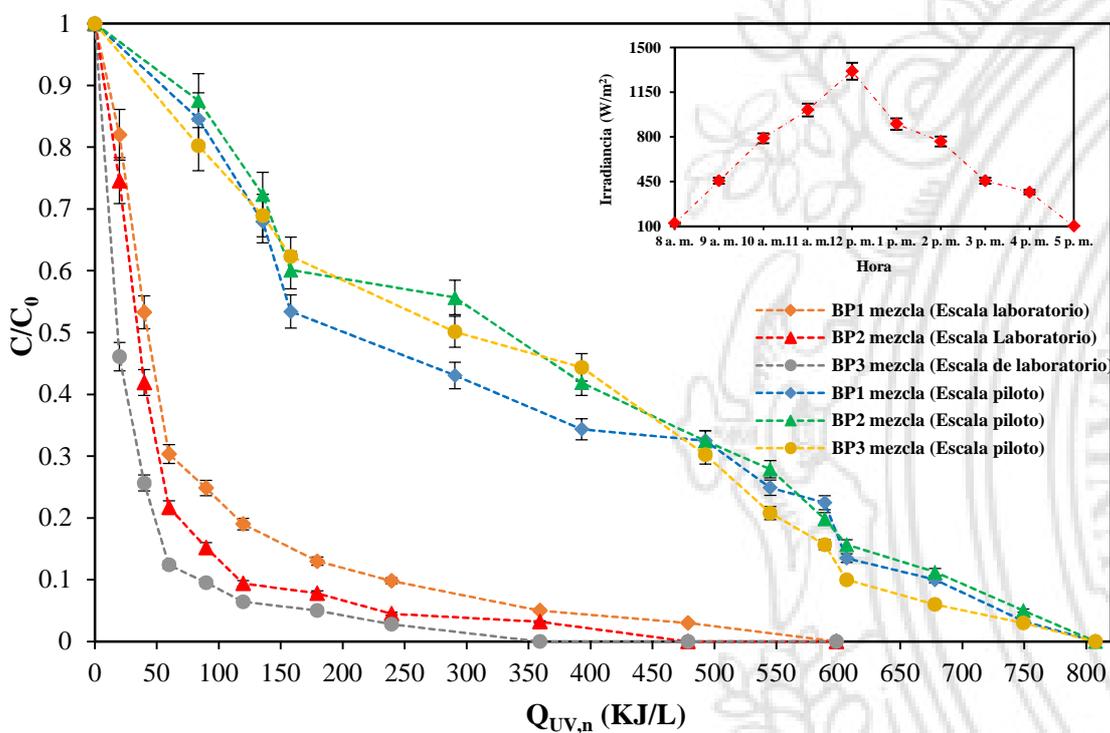


Figura 166 Remoción de una mezcla de BP empleando fotocatalisis heterogénea a escala piloto e irradiancia asociada (concentración inicial de cada contaminante: 1.0 mg L^{-1} , TiO_2 : 1.2 g L^{-1} , H_2O_2 : 133.7 mg L^{-1} , pH: 8.7).

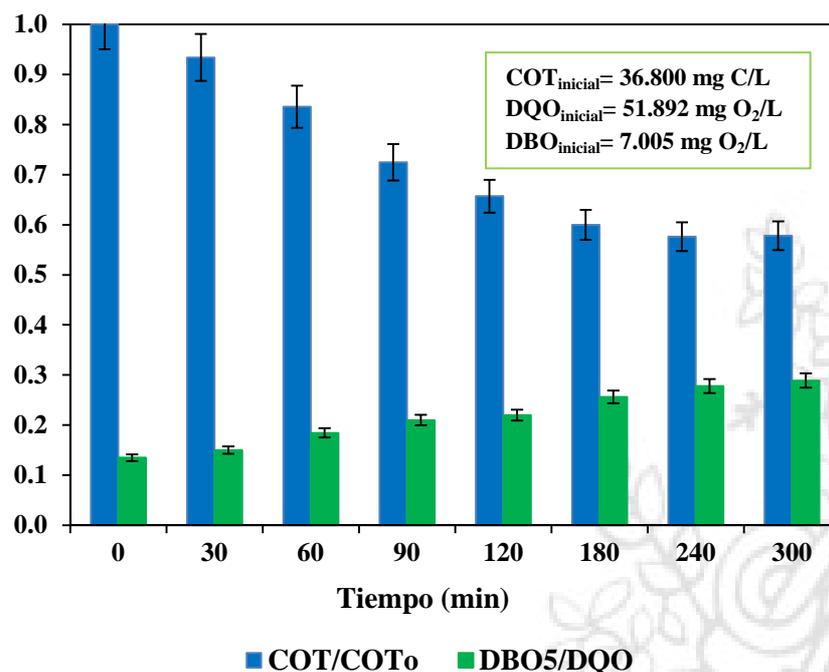


Figura 167 Variación del COT y la razón DBO₅/DQO durante el proceso de remoción de una mezcla de BP empleando fotocatalisis heterogénea a escala piloto (concentración inicial de cada contaminante: 50.0 mg L⁻¹, TiO₂: 1.2 g L⁻¹, H₂O₂: 133.7 mg L⁻¹, pH: 8.7).

En general, lo expuesto en este capítulo y las diferencias entre los resultados empleando el sistema Suntest CPS+ y el colector solar demuestran que es necesario evaluar la cinética de degradación de contaminantes orgánicos teniendo en cuenta la influencia que puede presentar la matriz en la que se desarrollen los experimentos, así como la energía incidente por unidad de volumen requerida.

Finalmente, las diferencias obtenidas en cuanto a la dosis energética requerida para remover cada sustrato haciendo uso de las tecnologías foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea a escala de laboratorio empleando el dispositivo Suntest CPS+ y a nivel de planta piloto pueden asociarse también a factores de tipo meteorológico y el tipo de reactor empleado así:

- Los experimentos a escala de laboratorio fueron llevados a cabo bajo una condición de irradiancia constante (350 W m⁻²) garantizada por el sistema de control del dispositivo Suntest, situación que difiere con los ensayos a escala piloto, donde según las mediciones realizadas este factor varía a lo largo del tiempo de reacción debido a condiciones tales como la nubosidad, lluvia, presencia de material particulado en la atmósfera y hora del día, las cuales van a limitar la incidencia de los rayos lumínicos sobre el sistema implicando que sea necesario el empleo de un mayor tiempo de reacción para alcanzar una mayor remoción de cada compuesto [53,115]. Por ejemplo, las mediciones de intensidad de radiación hechas,

indicaron que el valor de irradiancia puede oscilar entre 250 y 1500 W m⁻², siendo superior entre las 11:30 am y 1:30 pm, a horas por fuera de este rango la cantidad de energía incidente sobre el colector va a estar influenciada por el ángulo de posición de este respecto al sol y su inclinación. Además, independientemente de la hora, las nubes generan difusión de la luz restando la penetración de radiación al sistema lo cual implica una menor foto-excitación del TiO₂ y una menor regeneración de iones ferrosos, lo cual va a reducir la eficiencia de cada tratamiento [115]. En los ensayos a escala de laboratorio por el contrario al garantizar una irradiancia constante durante todos los experimentos, no habría un efecto negativo evidente sobre el rendimiento del proceso debido a este factor.

- La configuración del reactor en los ensayos a escala de laboratorio correspondió a un reactor esférico por lotes o batch en el cual un volumen fijo de muestra fue expuesta a radiación y durante ciertos períodos de tiempo se extrajeron alícuotas, en este caso se empleó un sistema de agitación magnética que favoreció la transferencia de masa al interior del dispositivo y una homogenización en términos de la concentración de los contaminantes y los precursores de radicales hidroxilo. Por su parte el colector solar es un dispositivo tubular de flujo continuo tipo pistón con recirculación completa del volumen tratado. En este tipo de configuraciones no hay ningún tipo de mezcla (no existe difusión) axial, lo cual implica que cada elemento de fluido mantiene su individualidad en todo el reactor sin mezclarse con los elementos anteriores o posteriores [154], lo que indica que durante el periodo de tiempo que la solución recorre el colector pueden presentarse limitaciones en términos de transferencia de masa y homogenización que afectaría negativamente la posibilidad de que las especies oxidantes accedan a la materia orgánica. Además, en el caso puntual de la fotocatalisis heterogénea, la ausencia de una agitación constante y fuerte (turbulencia), provocaría que el catalizador se deposite en las paredes del colector y los empalmes/uniones de los tubos, situación que se evidenció una vez se concluyeron los ensayos.
- En general, los reportes de diversos autores respecto al uso de colectores solares en la remoción de contaminantes emergentes han indicado que si bien existen algunas limitaciones referentes a la transferencia de masa y volúmenes de reactivos necesarios, éstos constituyen una opción viable en aras de tratar aguas con mezclas de contaminantes complejas, por lo que es conveniente seguir evaluando su aplicabilidad y posibles mejoras en el diseño del sistema de tratamiento (geometría, inclinación) en aras de alcanzar mejores desempeños [53,114].

CAPÍTULO VIII: COMPARACIÓN DE LAS TÉCNICAS APLICADAS

A lo largo de este documento ha sido discutido el efecto de diferentes parámetros en la remoción de contaminantes tipo alquil-parabeno y tipo benzofenona empleando dos de los más populares procesos de oxidación avanzada, el foto-Fenton y la fotocatalisis heterogénea. De esta manera, en esta sección se busca resumir y comparar cada proceso, en aras de identificar qué aspectos son determinantes a la hora de su aplicación en el tratamiento de aguas con presencia de los compuestos orgánicos estudiados.

En general, cuando se emplean procesos de oxidación avanzada de carácter fotoquímico para el tratamiento de aguas existen diferentes factores que van a determinar el rendimiento de cada proceso, como por ejemplo la dosis de catalizador y de reactivos, el pH, el control de temperatura, la longitud de onda, la intensidad de radiación, la fuente de radiación (natural o artificial), el diseño del reactor, el tipo de catalizador, la posición del catalizador (suspendido o inmovilizado), el tiempo de reacción, etc. [52,115,132,148]. Sin embargo, se debe tener en cuenta la relación costo/beneficio, el impacto ambiental y la complejidad ligada a cada sistema de tratamiento. De esta forma, el uso de la radiación solar como alternativa de iluminación ha generado el interés de la comunidad científica internacional puesto que involucraría reducir significativamente el costo de la implementación de un sistema fotocatalítico a nivel piloto o industrial en comparación con sistemas que emplean otro tipo de dispositivos como las lámparas UV [115].

Los resultados obtenidos indican que, bajo las condiciones experimentales evaluadas en los procesos foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea, los radicales hidroxilo inician una serie de reacciones que conducen a la mineralización de un porcentaje notable de la materia orgánica presente. Sin embargo, el comportamiento de estos tratamientos avanzados de oxidación depende tanto de la naturaleza de los compuestos objetivo, como de los parámetros de operación seleccionados [118,132]. Es así, como en este proyecto de investigación fueron definidas aquellas condiciones experimentales que favorecen una mayor remoción de los contaminantes: metil y etil parabeno, benzofenona-1, benzofenona-2 y benzofenona-3 en solución acuosa empleando los procesos $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{luz}$ y $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{luz}$, tal como lo presenta la Tabla 48.

Tabla 48 Factores experimentales que permiten una mayor remoción de PB y BP empleando los procesos de oxidación avanzada foto-Fenton y fotocátalisis heterogénea.

Proceso	Foto-Fenton		Fotocátalisis heterogénea			
	Factores	Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	pH	TiO ₂ (g L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)
Condiciones óptimas MPB		21.0	155.4	9.0	1.3	145.8
Condiciones óptimas EPB		17.8	136.0	7.3	0.95	120.7
Condiciones óptimas BP1		164.8	3513.0	8.5	1.3	130.8
Condiciones óptimas BP2		152.2	3456.8	8.5	1.2	143.1
Condiciones óptimas BP3		168.0	3449.3	9.0	1.2	127.4

Por otro lado, en la Tabla 49 están consignados los porcentajes de remoción obtenidos para cada compuesto utilizando ambas técnicas, en función del tiempo de reacción empleado para la optimización del diseño experimental (30 min) y el tiempo total de tratamiento (300 minutos). Adicionalmente, la Tabla 50 presenta la comparación entre los procesos a escala de planta piloto en función de la energía acumulada, el grado de mineralización y la relación DBO₅/DQO luego de 300 min de tratamiento.

Tabla 49 Porcentajes de degradación de compuestos tipo PB y BP bajo los procesos foto-Fenton y fotocátalisis heterogénea a escala de laboratorio.

Compuesto	Sistema	Tiempo (min)	Degradación (%)	Mineralización (%)	Índice de biodegradabilidad (DBO ₅ /DQO)
MPB	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /Luz	30	99.5	26.0	0.18
		300	100	76.0	0.48
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /Luz	30	90.0	12.7	0.22
		300	100	62.3	0.50
EPB	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /Luz	30	50.8	20.9	0.26
		300	100	66.1	0.54
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /Luz	30	72.9	1.1	0.23
		300	100	33.8	0.41
BP1	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /Luz	30	93.7	20.7	0.20
		300	100.0	64.2	0.47
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /Luz	30	90.77	14.5	0.25
		300	100.0	49.1	0.34
BP2	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /Luz	30	90.18	16.6	0.18
		300	100.0	65.0	0.41

	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /Luz	30	96.4	23.6	0.23
		300	100.0	53.22	0.39
BP3	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /Luz	30	96.3	26.9	0.14
		300	100.0	60.9	0.42
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /Luz	30	95.9	16.31	0.18
		300	100.0	67.0	0.45

Tabla 50 Porcentajes de degradación de compuestos tipo PB y BP bajo los procesos foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea a escala de planta piloto.

Compuesto	Sistema	Energía acumulada por unidad de volumen del reactor necesaria para un 100 % de remoción del compuesto (KJ L ⁻¹)	Mineralización* (%)	Índice de biodegradabilidad (DBO ₅ /DQO)*
MPB	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /Luz	423.8	60.0	0.33
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /Luz	705	80.5	0.39
EPB	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /Luz	530	51.1	0.34
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /Luz	750.1	78.5	0.37
BP1	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /Luz	345.6	72.3	0.33
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /Luz	550.0	47.7	0.31
BP2	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /Luz	415.0	75.5	0.31
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /Luz	635.4	43.3	0.36
BP3	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /Luz	378.6	76.3	0.30
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /Luz	673.4	58.8	0.41

* Luego de 300 minutos de reacción.

Las tablas anteriores permiten concluir que la eficiencia de los procesos empleados en la eliminación de los sustratos a escala de laboratorio es relativamente similar con una diferencia un poco más marcada en términos del porcentaje de mineralización e índice de biodegradabilidad de las muestras, que favorece al proceso foto-Fenton. Sin embargo, no es apropiado insinuar o afirmar que una técnica es mejor que otra dado que cada una posee unas condiciones de operación diferentes; por tanto, sólo hasta conocer las características de la matriz a tratar, la concentración de cada contaminante y la presencia de especies adicionales (hierro, iones inorgánicos, compuestos orgánicos) no se puede escoger alguna. No obstante, la Tabla 50 indica que en el proceso foto-Fenton a escala piloto, bajo nuestras condiciones de trabajo, es factible alcanzar la total eliminación de los sustratos bajo condiciones de energía acumulada por unidad de volumen del reactor menores, lo cual favorecería la aplicación de esta técnica ya que factores como la nubosidad, el material particulado presente en la

atmósfera, la época del año y la hora del día van a limitar la dosis lumínica que recibe un determinado colector solar [53,115], por lo que si un sistema requiere de una menor carga energética es más viable garantizar su óptimo funcionamiento bajo las diferentes condiciones que pueden limitar el proceso a una escala piloto o industrial.

Un aspecto importante a la hora de aplicar un determinado método para remover contaminantes orgánicos de diferentes matrices es evaluar si se alcanza o no la total mineralización de la materia orgánica ya que esto implicaría que tanto el compuesto original como los subproductos asociados a su degradación son removidos del sistema y por ende un efecto adverso sobre los ecosistemas y seres vivos sería ampliamente disminuido. De esta forma, hay que aclarar que en ninguno de los tratamientos empleados se logró un 100 % de reducción del carbono orgánico presente. Sin embargo, al evaluar diferentes muestras por medio de cromatografía gaseosa acoplada a un sistema de espectrometría de masa, los intermediarios generados fueron similares bajo ambos tratamientos y los procesos oxidativos desencadenados en cada técnica favorecieron su remoción, lo cual junto con los resultados del índice de biodegradabilidad indican que el empleo de procesos biológicos permitiría la eliminación de un alto porcentaje de la materia orgánica presente.

Por otro lado, una de las formas de comparar POA es haciendo referencia a su mecanismo de acción. Así, cuando se emplea el proceso foto-Fenton, la ruta general a través de la cual se generan radicales $\text{OH}\cdot$ es más compleja e implica una serie de reacciones cíclicas, que utilizan iones como el Fe^{2+} y el Fe^{3+} para descomponer H_2O_2 [24,128]. Mientras en la fotocatalisis heterogénea, dos mecanismos diferentes pueden ser responsables de la oxidación de los contaminantes: uno es la oxidación del analito por el radical libre hidroxilo, proceso que ocurre principalmente en la superficie de las partículas del semiconductor donde los radicales $\text{OH}\cdot$ son generados, y el segundo implica la oxidación directa de los sustratos debido a la interacción con los pares electrón-hueco fotogenerados [103]. Tanto el foto-Fenton como la fotocatalisis heterogénea se caracterizan por ser procesos poco específicos, lo que posibilita la degradación de gran variedad de compuestos incluyendo contaminantes emergentes y plaguicidas [80,148].

A nivel general, la principal ventaja del proceso foto-Fenton con respecto al TiO_2 es su mayor fotosensibilidad a longitudes de onda más largas, incluyendo parte del rango visible [24]. Además de que permite una mayor penetración de la luz al sistema por ser una solución homogénea. En el caso del TiO_2 , por estar en suspensión, la transferencia de radiación lumínica en el seno de la reacción es muy compleja y a menudo se convierte en limitante al diseñar reactores fotocatalíticos, donde la velocidad de agitación del reactor y la intensidad de iluminación son factores que pueden mermar la capacidad del sistema para oxidar a los contaminantes [115].

Como fue mencionado previamente, la Tabla 48 presenta los niveles óptimos determinados para la remoción de cada sustrato empleando foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea, teniendo en cuenta lo

anterior y el costo de los compuestos químicos necesarios para cada POA (reportados en sitios web), la Tabla 51 presenta el costo asociado para tratar 100 L de solución con una concentración inicial de cada CE de 1 mg L⁻¹ a escala de planta piloto y empleando luz solar. Cabe mencionar, que el estimativo de este valor se hizo sin considerar los procesos de pre y post-tratamiento a los cuales deben someterse las muestras, lo que incluiría valores agregados relacionados con los reactivos necesarios para ajustar el pH antes y después del tratamiento, la disposición de residuos tales como los lodos generados al precipitar las especies de hierro o la separación del TiO₂ de cada volumen de agua antes de su vertimiento al sistema de tratamiento de aguas residuales. De esta manera, la tabla permite apreciar que para el caso del MPB y EPB el costo del tratamiento foto-Fenton sería aproximadamente 10 veces menor que el requerido empleando fotocátalisis; además, si se tiene en cuenta que por Fe²⁺/H₂O₂/Luz se puede aprovechar un mayor espectro de radiación solar, la razón costo/beneficio sería mucho más baja. Sin embargo, para los compuestos tipo BP resultaría mucho más económico emplear TiO₂/H₂O₂/Luz para su eliminación, debido principalmente a las altas dosis de peróxido de hidrógeno que se requieren para tratar la solución empleando el proceso foto-Fenton.

Tabla 51 Costo estimado para la remoción de compuestos tipo PB y BP empleando procesos de oxidación avanzada a nivel de planta piloto (volumen a tratar: 100 L).

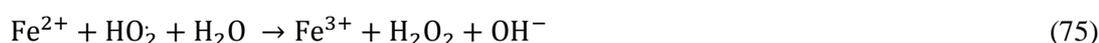
Compuesto	Costo aproximado (US Dólar)	
	Foto-Fenton	Fotocátalisis heterogénea
Metilparabeno	0.36	3.81
Etilparabeno	0.32	2.87
Benzofenona-1	7.82	3.83
Benzofenona-2	7.69	3.69
Benzofenona-3	7.69	3.52

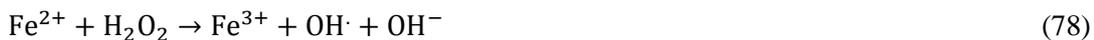
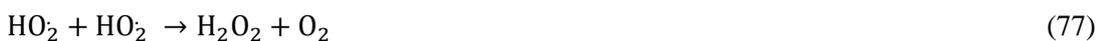
En síntesis, la eficiencia de los procesos de oxidación avanzada foto-Fenton y fotocátalisis heterogénea es dependiente de diferentes factores operacionales y su aplicación va a estar ligada a la naturaleza del contaminante, las características de la matriz que lo contenga y la viabilidad de emplear luz solar como fuente de radiación, por lo que realizar pruebas a nivel de laboratorio y subsecuentemente ensayos a volúmenes correspondientes a escala de planta piloto constituyen herramientas apropiadas para discernir sobre la conveniencia de cada POA en la eliminación de compuestos orgánicos.

CAPÍTULO IX: MEJORAS PROPUESTAS AL PROCESO

Los resultados expuestos en este documento permiten apreciar que bajo el rango experimental evaluado, los procesos de oxidación avanzada foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea con TiO_2 son eficaces en la remoción de los compuestos orgánicos metilparabeno, etilparabeno, benzofenona-1, benzofenona-2 y benzofenona-3. No obstante, existen diferentes factores que determinan la eficiencia de cada proceso, en los que se incluye la naturaleza del semiconductor, la presencia de agentes externos que eviten la recombinación de los pares electrón-hueco, la intensidad de la radiación lumínica empleada y el pH en el proceso de fotocatalisis, y la relación $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ en los procesos que involucran al reactivo Fenton [29,130,155]. De esta manera en aras de mejorar el rendimiento de cada tratamiento de tal manera que se logre la eliminación de los sustratos en menor tiempo, se aumenten los porcentajes de mineralización y se reduzcan los costos asociados a cada tecnología, el pre y post-tratamiento de cada mezcla, se sugiere:

- **Evaluar la posibilidad de llevar a cabo las reacciones Fenton a pH neutro o cercano.** La principal limitación del proceso foto-Fenton es la necesidad de mantener ácido el pH de la solución durante el tratamiento, debido a que diferentes especies de hierro pueden precipitarse a valores de pH mayores a 3. Adicionalmente, posterior al tratamiento, el efluente debe ser neutralizado antes de ser vertido al sistema de tratamiento de aguas residuales o a los diferentes compartimientos ambientales, lo cual introduce inconvenientes significativos en términos de costos de reactivos, la complejidad operativa del sistema, así como la reducción de la calidad del agua tratada debido al mayor contenido de sal (producto de procesos de neutralización) [156,157]. Esta situación se puede resolver complejando el hierro con policarboxilatos y aminocarboxilatos, los cuales tienen coeficientes de absorción elevados en los rangos UVA y visible, y evitan la precipitación de las especies de hierro a pH neutro. La presencia de estos complejos produce radicales libres hidroxilo mediante mecanismos diferentes al Fenton y foto-Fenton. Por ejemplo, se conoce que complejos con Fe^{3+} pueden generar Fe^{2+} y ligandos (L) libres, los cuales pueden reaccionar con oxígeno para formar radicales superóxido y otras especies, como lo indican las ecuaciones 71-78 [158,159].





- **Evaluar estrategias que permitan mejorar el desempeño del semiconductor involucrado en el proceso de fotocatalisis heterogénea.** Entre las opciones que pueden emplearse para mejorar el desempeño de los procesos de fotocatalisis heterogénea se incluyen la modificación del semiconductor con el propósito de extender su respuesta a radiaciones de mayor longitud de onda o incrementar la eficiencia en la separación electrón-hueco y minimizar su recombinación; usar un sistema de semiconductores acoplados o el empleo de fotocatalizadores soportados lo cual puede reducir la recombinación e^-h^+ y facilitar algunas limitaciones propias de los sistemas en los que se emplea el TiO_2 en suspensión (recuperación del catalizador, efectos de transferencia de masa, excitación de la superficie, etc.) [72,123,135].
- **Evaluar otro tipo de diseño en colectores solares.** Si bien los colectores tipo CPC han sido probados por diferentes autores en la búsqueda de alternativas que favorezcan el tratamiento de aguas empleando radiación solar, es probable que aspectos como la geometría del colector, el ángulo de inclinación y el número de módulos de tubos ejerzan una influencia positiva a la hora de obtener mayor desempeño, incluso se ha propuesto el uso de dispositivos de ángulo variable de tal forma que el colector sea mueva en el transcurso del día en función de la posición del sol y aprovechar al máximo los rayos lumínicos incidentes. Adicionalmente, un aumento en el recorrido (mayor número de tubos o mayor longitud de los mismos) de la solución a tratar antes de recircularla podría aumentar aspectos como el área de contacto, turbulencia y transferencia de masa lo que conllevaría a aumentos en los porcentajes de eliminación de la materia orgánica [53,119].

CONCLUSIONES

El agua es un recurso natural fundamental para el desarrollo de la vida humana y la preservación de los ecosistemas. Sin embargo, en las últimas décadas la continua introducción de diferentes tipos de sustancias de carácter químico y biológico a los cuerpos hídricos ha generado su deterioro, provocando que incluso en muchas partes del mundo no se cuente con las condiciones mínimas para garantizar su suministro a la población y su uso en diferentes actividades de índole doméstico, agrícola e industrial. En este sentido, los contaminantes emergentes, constituyen un grupo de compuestos orgánicos cuya presencia en aguas residuales, superficiales, subterráneas e incluso potables ha sido evidenciada en los últimos años. Este tipo de sustancias han sido asociadas a diferentes alteraciones de naturaleza endocrina en seres humanos, animales y plantas, lo cual ha generado el interés de la comunidad científica internacional y de entidades gubernamentales por buscar alternativas que permitan detectar, monitorear y remover este tipo de contaminantes de las diferentes matrices ambientales.

Las familias orgánicas alquil-parabenos y benzofenonas han sido clasificadas como contaminantes de tipo emergente debido a su presencia en diferentes compartimientos ambientales, propiciada por su amplio uso en la elaboración de artículos destinados al cuidado personal, aditivos industriales y estabilizantes; junto con su relación directa con trastornos asociados a alteraciones de las funciones endocrinas de diferentes organismos, y la generación de algunas enfermedades como el cáncer, la endometriosis y la dermatitis. Por esta razón, en este proyecto de investigación se evaluó el potencial uso de dos procesos de oxidación avanzada, foto-Fenton y fotocátalisis heterogénea, cuya eficiencia en la remoción de un amplio número de contaminantes orgánicos presentes en diferentes matrices ha sido reportada, en la eliminación de los compuestos tipo alquil-parabeno: metilparabeno y etilparabeno, y tipo benzofenona: benzofenona-1, benzofenona-2 y benzofenona-3, considerando el efecto de las diferentes variables de operación asociadas a cada tratamiento y efectuando ensayos a escala de laboratorio y de planta piloto. De esta manera, luego de analizar los resultados obtenidos se concluye:

- Los procesos de oxidación avanzada foto-Fenton y fotocátalisis heterogénea con TiO_2 , son eficaces en la degradación de los disruptores endocrinos tipo alquilparabeno: metil y etil parabeno; y tipo benzofenona: benzofenona 1, 2 y 3, en soluciones acuosas. En este sentido empleando un diseño experimental central compuesto de cara centrada fueron establecidas aquellas condiciones que dentro del rango experimental evaluado, permiten una mayor remoción de cada sustrato. Así, luego de efectuar ensayos experimentales con una duración de 300 minutos, se alcanzó la eliminación completa de cada analito y una notable disminución del carbono orgánico total presente en el

sistema, lo cual junto con un aumento en el índice de biodegradabilidad (en función de la relación DBO₅/DQO) permite inferir que los procedimientos efectuados constituyen una alternativa viable para el tratamiento de aguas con presencia de los compuestos de interés.

- El análisis de los resultados experimentales haciendo uso de las herramientas estadísticas, diagrama de Pareto y gráfico de efectos principales permitió determinar aquellos parámetros operacionales e interacciones que influyen significativamente en el porcentaje de remoción de cada contaminante. De esta manera, en el proceso foto-Fenton bajo el rango experimental escogido para cada variable, las concentraciones de iones ferrosos y de peróxido de hidrógeno son las variables con mayor impacto en el proceso, hecho que se debe principalmente a que ambos factores son determinantes a la hora de generar radicales hidroxilo, luego de la descomposición del H₂O₂. Sin embargo, un exceso de estos reactivos ocasiona un efecto inhibitorio relacionado principalmente con el atrapamiento de los radicales OH• generados (efecto scavenger), así para el EPB, la BP1 y la BP2 dosis iniciales de Fe²⁺ con valores intermedios en el intervalo evaluado serían óptimas para alcanzar una mayor eliminación, mientras que bajo las condiciones evaluadas, no se hizo evidente un efecto negativo debido a la concentración de iones ferrosos en la remoción de MPB y BP3. En el caso del efecto de la concentración inicial de H₂O₂, las condiciones óptimas de este parámetro fueron equivalentes a niveles intermedios, implicando que altas cantidades del reactivo competirían con las moléculas del contaminante por reaccionar con las especies radicales generadas en cada sistema.

Por su parte, en el proceso de fotocatalisis heterogénea, tanto el pH de la solución como las concentraciones iniciales de catalizador y H₂O₂ tienen efectos significativos sobre la remoción de los analitos. Para el caso del MPB y la BP3 un pH de 9 es el más apropiado para garantizar su total degradación, lo cual está relacionado con el aumento de iones hidróxido OH⁻, los cuales subsecuentemente podrían ser fuente de radicales hidroxilo adicionales, para los demás compuestos el pH óptimo resultó ser un valor intermedio en el rango 3-9 debido principalmente al efecto que puede llegar a tener la interacción electrostática de repulsión entre la superficie del semiconductor y la molécula del compuesto a un pH superior a su pK_a. En lo que respecta a la concentración inicial de TiO₂, dosis altas pueden llegar a interferir con la penetración de la luz en el sistema, reduciendo el potencial del tratamiento para remover los analitos. Igualmente la evaluación del efecto de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno indicó que a concentraciones altas de este reactivo el sistema reduce su capacidad de remover los contaminantes debido al ya comentado efecto scavenger y la propagación de algunas reacciones que involucran a los huecos fotogenerados.

- Ensayos realizados variando la concentración inicial de cada sustrato indican que en el caso del proceso foto-Fenton, bajo las condiciones experimentales evaluadas, la remoción de los

compuestos satisface una cinética de pseudo primer orden en función de la concentración del contaminante, con constantes de reacción para el metilparabeno, etilparabeno, benzofenona-1, benzofenona-2 y benzofenona-3 de 0.0682, 0.0412, 0.0641, 0.03 y 0.1274 min^{-1} , respectivamente. En el caso de la fotocatalisis heterogénea, la expresión planteada por Langmuir-Hinshelwood para sistemas catalíticos se ajusta adecuadamente a los resultados experimentales, sin embargo debido a las limitaciones de dicho modelo no es apropiado aceptar que las constantes asociadas al mismo describen completamente los procesos de remoción de los sustratos. Adicionalmente, asumiendo que la degradación de cada analito puede describirse empleando un modelo de pseudo primer orden, el ajuste de los datos obtenidos con dicha cinética permite apreciar que la constante asociada de reacción es dependiente de la concentración inicial de cada sustrato, por lo que habría una desviación con respecto al mencionado orden de reacción lo cual estaría asociado con el hecho de que la cantidad de radicales $\text{OH}\bullet$ generados y presentes en cada sistema sería la misma independientemente de que la concentración del analito se varíe, por lo que los $\text{OH}\bullet$ serían el reactivo limitante, y la reacción de degradación de los contaminantes seguiría una cinética entre primer orden y orden cero.

- El radical hidroxilo es la principal especie responsable en la remoción de los contaminantes tanto en el proceso foto-Fenton como en la fotocatalisis con TiO_2 , esto debido al efecto inhibitorio evidenciado al realizar los ensayos de degradación bajo la presencia de isopropanol y empleado acetonitrilo como solvente. Adicionalmente, luego de llevar a cabo la identificación y seguimiento de los intermediarios generados en cada proceso, se hace notorio que la hidroxilación de las moléculas de cada compuesto es una de las etapas iniciales. En este sentido, fueron identificados entre 8 y 10 subproductos originados en los respectivos tratamientos. En general, se presume que luego de la adición de grupos $-\text{OH}$ a las moléculas (principalmente en los anillos bencénicos presentes) se da un rompimiento de la estructura generando diferentes compuestos monoaromáticos como el Fenol y el resorcinol, posteriormente se daría la apertura del anillo bencénico y una serie de compuestos de naturaleza alifática serían formados, los cuales son subsecuentemente transformados en CO_2 y agua como producto de los diferentes procesos de oxidación promovidos.
- Dado que ha sido reportado que en las diferentes matrices ambientales tanto los alquil-parabenos como las benzofenonas se pueden encontrar en conjunto, los procesos $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Luz}$ y $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Luz}$ serían eficientes en la remoción de una mezcla de cada familia orgánica, alcanzándose porcentajes de eliminación de cada analito cercanos al 100 % luego de 300 minutos de reacción y con grados de mineralización asociados por encima del 40 %. No obstante, la competencia entre las diferentes moléculas orgánicas presentes en la solución por reaccionar con los radicales $\text{OH}\bullet$ genera una disminución en la velocidad de degradación de cada contaminante en comparación con los procesos individuales de tratamiento.

- El empleo de un colector solar tipo CPC y luz solar directa para tratar 127 L de solución con presencia ya sea individual o en mezcla de los sustratos bajo estudio resulta ser eficiente para remover casi la totalidad de los mismos luego de aproximadamente 400 minutos. Adicionalmente, este sistema permite obtener una disminución en el carbono orgánico total superior al 40 % y aumentar notablemente la biodegradabilidad de las muestras. Sin embargo, la presencia de iones inorgánicos en el agua potable empleada como matriz y el hecho de no controlar la temperatura del reactor generan una disminución de la velocidad de eliminación de los compuestos en comparación con los resultados obtenidos a nivel de laboratorio empleando el dispositivo Suntest CPS+.
- Debido a que los procesos foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea involucran diferentes parámetros y mecanismos para generar especies reactivas no es prudente decir que uno es mejor que otro, ya que su desempeño va a estar ligado a las características de la matriz y compuesto a tratar. Los resultados que se obtuvieron en este proyecto indican que en términos de eficiencia, subproductos generados y tiempo de reacción a escala de laboratorio, ambos procedimientos presentan un comportamiento similar, aunque si se tienen en cuenta los porcentajes de mineralización y el índice DBO₅/DQO, el foto-Fenton tendría un mejor rendimiento.

Por otro lado a escala de planta piloto, se hace evidente que empleando foto-Fenton es necesaria una menor dosis energética por unidad de volumen del reactor con respecto a los requerimientos del sistema TiO₂/H₂O₂/Luz para alcanzar la eliminación total de los analitos, lo cual está ligado al hecho de que esta tecnología tiene la ventaja de absorber radiación con una longitud de onda mayor, lo cual permite aprovechar mucho más la energía proveniente del sol.
- Estimando el costo asociado para tratar volúmenes de muestra equivalentes a 100 L empleando el colector solar, en función de los reactivos necesarios en cada tratamiento, el proceso foto-Fenton resultaría más económico para el tratamiento de MPB y EPB. Sin embargo, debido a las altas dosis de H₂O₂ requeridas para remover los compuestos tipo benzofenona por medio de este procedimiento, la fotocatalisis heterogénea sería mucho más conveniente, en términos de costos.
- En aras de mejorar el procesos de degradación de PB y BP mediante el uso de foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea, sería conveniente evaluar la posibilidad de llevar a cabo la reacción a pH neutro (caso Fenton) y modificar al semiconductor (caso fotocatalisis) con el fin de hacer un mayor aprovechamiento de la radiación solar incidente, y en general reducir la relación costo/beneficio asociada no sólo a la degradación de los contaminantes sino también a las actividades de pre y post-tratamiento de las muestras.

PRODUCTOS ASOCIADOS

PUBLICACIONES CIENTÍFICAS

- ❖ H. Zúñiga-Benítez, G. Peñuela (2016). *Methylparaben removal using heterogeneous photocatalysis: Effect of operational parameters and Mineralization/Biodegradability studies*. Manuscrito aceptado para publicación en "International Science and Pollution Research". DOI: 10.1007/s11356-016-6468-9.
- ❖ H. Zúñiga-Benítez, C. Aristizábal-Ciro, G. Peñuela (2016). *Heterogeneous photocatalytic degradation of the endocrine-disrupting chemical Benzophenone-3: parameters optimization and by-products identification*. Journal of Environmental Management 167, 246-258. DOI: 10.1016/j.jenvman.2015.11.047.
- ❖ H. Zúñiga-Benítez, G. Peñuela (2015). *Degradation of Ethylparaben under simulated sunlight using Photo-Fenton*. Water Science and Technology. DOI: 10.2166/wst.2015.493.
- ❖ H. Zúñiga-Benítez, C. Aristizábal-Ciro, G. Peñuela (2016). *Photodegradation of the endocrine-disrupting chemicals Benzophenone-3 and Methylparaben using Fenton reagent: Optimization of factors and mineralization/biodegradability studies*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 59, 380-388. DOI: 10.1016/j.jtice.2015.09.004.
- ❖ H. Zúñiga-Benítez, J. Soltan, G. Peñuela (2016). *Application of ultrasound for degradation of Benzophenone-3 in aqueous solutions*. International Journal of Environmental Science and Technology 13 (1), 77-86. DOI: 10.1007/s13762-015-0842-x.
- ❖ H. Zúñiga-Benítez, J. Soltan, G. Peñuela (2014). *Ultrasonic degradation of 1-H-Benzotriazole in water*. Water Science and Technology 70 (1), 152-159.

En preparación:

- ❖ H. Zúñiga-Benítez, G. Peñuela. *Photocatalytical removal of two endocrine disrupting chemicals in aqueous solutions*.
- ❖ H. Zúñiga-Benítez, G. Peñuela. *Evaluation of Ethylparaben removal using heterogeneous photocatalysis*.

PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS / SEMINARIOS

- ❖ **Evento: The 20th International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, Air and Soil, 2014. San Diego-USA.**

Título del trabajo: Effect of Sonication Operating Parameters on Benzophenone-3 Degradation.

Modalidad: Presentación oral.

Participación: Autor principal.

- ❖ **Evento: VI Seminario Internacional La Sostenibilidad un Punto de Encuentro: Tecnologías Avanzadas de Oxidación para el Mejoramiento de Procesos Industriales, 2015. Medellín.**

Título del trabajo: Remoción de benzofenona-3 empleando fotocatalisis heterogénea: Optimización de variables.

Modalidad: Presentación oral.

Participación: Autor principal.

- ❖ **Evento: I Congreso Colombiano de Procesos Avanzados de Oxidación, 2015. Manizales.**

Título del trabajo: Remoción de parabenos empleando el proceso foto-Fenton.

Modalidad: Presentación oral.

Participación: Autor principal.

- ❖ **Evento: II Congreso Iberoamericano de Procesos de Oxidación Avanzada, 2015. Belo Horizonte, Brasil.**

Título del trabajo: Methylparaben removal using heterogeneous photocatalysis: Effect of operational parameters and mineralization/biodegradability studies.

Modalidad: Presentación oral (Short communication).

Participación: Autor principal.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Rodríguez, M.J. Gómez, S. Herrera, M. Gómez, Evaluación y presencia de contaminantes emergentes en aguas residuales urbanas y en aguas de río, *Rev. Técnica Del Medio Ambient. RETEMA*. Septiembre (2010) 28–37.
- [2] L.D. Barceló, M.J. López, Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes, in: *Panel Científico – Técnico Seguí. Las Políticas Agua. Inst. Investig. Químicas Y Ambient.*, 2010.
- [3] V. Geissen, H. Mol, E. Klumpp, G. Umlauf, M. Nadal, M. van der Ploeg, et al., Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management, *Int. Soil Water Conserv. Res.* 3 (2015) 57–65. doi:10.1016/j.iswcr.2015.03.002.
- [4] C. García-Gómez, P. Gortáres, P. Drogui, Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción, *Rev. Química Viva*. 2 (2011) 96–105.
- [5] V. Belgiorno, L. Rizzo, D. Fatta, C. Della Rocca, G. Lofrano, A. Nikolaou, et al., Review on endocrine disrupting-emerging compounds in urban wastewater: occurrence and removal by photocatalysis and ultrasonic irradiation for wastewater reuse, *Desalination*. 215 (2007) 166–176. doi:10.1016/j.desal.2006.10.035.
- [6] M. la Farré, S. Pérez, L. Kantiani, D. Barceló, Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment, *TrAC Trends Anal. Chem.* 27 (2008) 991–1007. doi:10.1016/j.trac.2008.09.010.
- [7] T. Deblonde, C. Cossu-Leguille, P. Hartemann, Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature, *Int. J. Hyg. Environ. Health*. 214 (2011) 442–8. doi:10.1016/j.ijheh.2011.08.002.
- [8] N. Bolong, A.F. Ismail, M.R. Salim, T. Matsuura, A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal, *Desalination*. 239 (2009) 229–246. doi:10.1016/j.desal.2008.03.020.
- [9] R. Rosal, A. Rodríguez, J.A. Perdígón-Melón, A. Petre, E. García-Calvo, M.J. Gómez, et al., Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation, *Water Res.* 44 (2010) 578–88. doi:10.1016/j.watres.2009.07.004.
- [10] M. Gavrilescu, K. Demnerová, J. Aamand, S. Agathos, F. Fava, Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation, *N. Biotechnol.* 32 (2014) 147–156. doi:10.1016/j.nbt.2014.01.001.
- [11] L. Li, G.-Z. Lin, H.-Z. Liu, Y. Guo, C.-Q. Ou, P.-Y. Chen, Can the Air Pollution Index be used to communicate the health risks of air pollution?, *Environ. Pollut.* 205 (2015) 153–160. doi:10.1016/j.envpol.2015.05.038.
- [12] J.-Q. Jiang, Z. Zhou, V.K. Sharma, Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water — A review from global views, *Microchem. J.* 110 (2013) 292–300. doi:10.1016/j.microc.2013.04.014.
- [13] M. Gmurek, A.F. Rossi, R.C. Martins, R.M. Quinta-Ferreira, S. Ledakowicz, Photodegradation of single and mixture of parabens – Kinetic, by-products identification and cost-efficiency analysis, *Chem. Eng. J.* 276 (2015) 303–314. doi:10.1016/j.cej.2015.04.093.

- [14] J. Boberg, C. Taxvig, S. Christiansen, U. Hass, Possible endocrine disrupting effects of parabens and their metabolites, *Reprod. Toxicol.* 30 (2010) 301–12. doi:10.1016/j.reprotox.2010.03.011.
- [15] F. Vela-Soria, O. Ballesteros, A. Zafra-Gómez, L. Ballesteros, A. Navalón, A new method for the determination of benzophenone-UV filters in human serum samples by dispersive liquid-liquid microextraction with liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Talanta*. 121 (2014) 97–104. doi:10.1016/j.talanta.2013.12.048.
- [16] C.C. Li, Y.T. Chen, Y.T. Lin, S.F. Sie, Y.W. Chen-Yang, Mesoporous silica aerogel as a drug carrier for the enhancement of the sunscreen ability of benzophenone-3, *Colloids Surf. B. Biointerfaces*. 115 (2014) 191–6. doi:10.1016/j.colsurfb.2013.11.011.
- [17] C. Haman, X. Dauchy, C. Rosin, J.-F. Munoz, Occurrence, fate and behavior of parabens in aquatic environments: A review, *Water Res.* 68 (2015) 1–11. doi:10.1016/j.watres.2014.09.030.
- [18] M.E. Balmer, H.-R. Buser, M.D. Müller, T. Poiger, Occurrence of some organic UV filters in wastewater, in surface waters, and in fish from Swiss Lakes, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 953–62.
- [19] K. Fent, A. Zenker, M. Rapp, Widespread occurrence of estrogenic UV-filters in aquatic ecosystems in Switzerland, *Environ. Pollut.* 158 (2010) 1817–1824. doi:10.1016/j.envpol.2009.11.005.
- [20] W. Li, Y. Ma, C. Guo, W. Hu, K. Liu, Y. Wang, et al., Occurrence and behavior of four of the most used sunscreen UV filters in a wastewater reclamation plant, *Water Res.* 41 (2007) 3506–12. doi:10.1016/j.watres.2007.05.039.
- [21] S. Kim, K. Choi, Occurrences, toxicities, and ecological risks of benzophenone-3, a common component of organic sunscreen products: a mini-review, *Environ. Int.* 70 (2014) 143–57. doi:10.1016/j.envint.2014.05.015.
- [22] L. Pérez, Degradación fotoquímica de contaminantes emergentes mediante procesos solares. Evaluación analítica, Tesis para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas, Universidad de Almería, 2008.
- [23] L. Demarchis, M. Minella, R. Nisticò, V. Maurino, C. Minero, D. Vione, Photo-Fenton reaction in the presence of morphologically controlled hematite as iron source, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 307–308 (2015) 99–107. doi:10.1016/j.jphotochem.2015.04.009.
- [24] P.V. Nidheesh, R. Gandhimathi, Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview, *Desalination*. 299 (2012) 1–15. doi:10.1016/j.desal.2012.05.011.
- [25] S. Rodriguez, A. Santos, A. Romero, Effectiveness of AOP's on abatement of emerging pollutants and their oxidation intermediates: Nicotine removal with Fenton's Reagent, *Desalination*. 280 (2011) 108–113. doi:10.1016/j.desal.2011.06.055.
- [26] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 557–572. doi:10.1016/j.jece.2013.10.011.
- [27] Y. Lin, C. Ferronato, N. Deng, J.-M. Chovelon, Study of benzylparaben photocatalytic degradation by TiO₂, *Appl. Catal. B Environ.* 104 (2011) 353–360. doi:10.1016/j.apcatb.2011.03.006.
- [28] A.L. Giraldo, G.A. Peñuela, R.A. Torres-Palma, N.J. Pino, R.A. Palominos, H.D. Mansilla, Degradation of the antibiotic oxolinic acid by photocatalysis with TiO₂ in suspension, *Water Res.* 44 (2010) 5158–67. doi:10.1016/j.watres.2010.05.011.
- [29] J. Feng, X. Hu, P. Yue, Degradation of salicylic acid by photo-assisted Fenton reaction using Fe ions on strongly acidic ion exchange resin as catalyst, *Chem. Eng. J.* 100 (2004) 159–165. doi:10.1016/j.cej.2004.01.031.

- [30] G. Teijon, L. Candela, K. Tamoh, A. Molina-Díaz, A.R. Fernández-Alba, Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain), *Sci. Total Environ.* 408 (2010) 3584–3595. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.04.041.
- [31] M. Martínez, G.A. Peñuela, Analysis of triclosan and 4n-nonylphenol in Colombian reservoir by gas chromatography-mass spectrometry, *Water Environ. J.* 27 (2013) 387–395.
- [32] E. Gracia-Lor, M. Martínez, J. V Sancho, G. Peñuela, F. Hernández, Multi-class determination of personal care products and pharmaceuticals in environmental and wastewater samples by ultra-high performance liquid-chromatography-tandem mass spectrometry, *Talanta.* 99 (2012) 1011–23. doi:10.1016/j.talanta.2012.07.091.
- [33] X. Peng, W. Ou, C. Wang, Z. Wang, Q. Huang, J. Jin, et al., Occurrence and ecological potential of pharmaceuticals and personal care products in groundwater and reservoirs in the vicinity of municipal landfills in China, *Sci. Total Environ.* 490 (2014) 889–98. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.05.068.
- [34] E. Carmona, V. Andreu, Y. Picó, Occurrence of acidic pharmaceuticals and personal care products in Turia River Basin: from waste to drinking water, *Sci. Total Environ.* 484 (2014) 53–63. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.02.085.
- [35] N. Jonkers, H.-P.E. Kohler, A. Dammshäuser, W. Giger, Mass flows of endocrine disruptors in the Glatt River during varying weather conditions, *Environ. Pollut.* 157 (2009) 714–23. doi:10.1016/j.envpol.2008.11.029.
- [36] B. Kasprzyk-Hordern, R.M. Dinsdale, A.J. Guwy, The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK, *Water Res.* 42 (2008) 3498–518. doi:10.1016/j.watres.2008.04.026.
- [37] B.R. Ramaswamy, J.-W. Kim, T. Isobe, K.-H. Chang, A. Amano, T.W. Miller, et al., Determination of preservative and antimicrobial compounds in fish from Manila Bay, Philippines using ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry, and assessment of human dietary exposure, *J. Hazard. Mater.* 192 (2011) 1739–45. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.07.006.
- [38] C. Liao, S. Lee, H. Moon, N. Yamashita, K. Kannan, Parabens in Sediment and Sewage Sludge from the United States, Japan, and Korea: Spatial Distribution and Temporal Trends, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 10895–10902.
- [39] M. Gorga, S. Insa, M. Petrovic, D. Barceló, Analysis of endocrine disruptors and related compounds in sediments and sewage sludge using on-line turbulent flow chromatography-liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.* 1352 (2014) 29–37. doi:10.1016/j.chroma.2014.05.028.
- [40] S. Kinani, S. Bouchonnet, N. Creusot, S. Bourcier, P. Balaguer, J.-M. Porcher, et al., Bioanalytical characterisation of multiple endocrine- and dioxin-like activities in sediments from reference and impacted small rivers, *Environ. Pollut.* 158 (2010) 74–83. doi:10.1016/j.envpol.2009.07.041.
- [41] L. Núñez, J.L. Tadeo, A.I. García-Valcárcel, E. Turiel, Determination of parabens in environmental solid samples by ultrasonic-assisted extraction and liquid chromatography with triple quadrupole mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.* 1214 (2008) 178–82. doi:10.1016/j.chroma.2008.10.105.
- [42] L. Núñez, E. Turiel, A. Martín-Esteban, J.L. Tadeo, Molecularly imprinted polymer for the extraction of parabens from environmental solid samples prior to their determination by high performance liquid chromatography-ultraviolet detection, *Talanta.* 80 (2010) 1782–8. doi:10.1016/j.talanta.2009.10.023.
- [43] E. Blanco, M. del C. Casais, M. del C. Mejuto, R. Cela, Combination of off-line solid-phase extraction and on-column sample stacking for sensitive determination of parabens and p-hydroxybenzoic acid in

- waters by non-aqueous capillary electrophoresis, *Anal. Chim. Acta.* 647 (2009) 104–11. doi:10.1016/j.aca.2009.05.024.
- [44] A. Casas-Ferreira, M. Möder, M. Fernández-Laespada, GC-MS determination of parabens, triclosan and methyl triclosan in water by in situ derivatisation and stir-bar sorptive extraction, *Anal. Bioanal. Chem.* 399 (2011) 945–953.
- [45] N. Jonkers, A. Sousa, S. Galante-Oliveira, C. Barroso, H.-P. Kohler, W. Giger, Occurrence and sources of selected phenolic endocrine disruptors in Ria de Aveiro, Portugal, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 17 (2010) 834–843.
- [46] P. Gago-Ferrero, K. Demeestere, M. Silvia Díaz-Cruz, D. Barceló, Ozonation and peroxone oxidation of benzophenone-3 in water: effect of operational parameters and identification of intermediate products, *Sci. Total Environ.* 443 (2013) 209–17. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.10.006.
- [47] Q. Liu, Z. Chen, D. Wei, Y. Du, Acute toxicity formation potential of benzophenone-type UV filters in chlorination disinfection process, *J. Environ. Sci.* 26 (2014) 440–447. doi:10.1016/S1001-0742(13)60411-8.
- [48] K. Fent, P.Y. Kunz, A. Zenker, M. Rapp, A tentative environmental risk assessment of the UV-filters 3-(4-methylbenzylidene-camphor), 2-ethyl-hexyl-4-trimethoxycinnamate, benzophenone-3, benzophenone-4 and 3-benzylidene camphor, *Mar. Environ. Res.* 69 (2010) S4–6. doi:10.1016/j.marenvres.2009.10.010.
- [49] E. Barón, P. Gago-Ferrero, M. Gorga, I. Rudolph, G. Mendoza, A.M. Zapata, et al., Occurrence of hydrophobic organic pollutants (BFRs and UV-filters) in sediments from South America, *Chemosphere.* 92 (2013) 309–16. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.03.032.
- [50] P. Westerhoff, Y. Yoon, S. Snyder, E. Wert, Fate of Endocrine-Disruptor, Pharmaceutical, and Personal Care product chemicals during simulated drinking water treatment processes, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 6649–6663.
- [51] L. Núñez García, Nuevas metodologías para la determinación de nonilfenol, sus derivados etoxilados y parabenos en muestras medioambientales. Tesis para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas, Universidad Complutense De Madrid, 2010.
- [52] J.J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36 (2006) 1–84.
- [53] S. Malato, J. Blanco, D.C. Alarcón, M.I. Maldonado, P. Fernández-Ibáñez, W. Gernjak, Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors, *Catal. Today.* 122 (2007) 137–149. doi:10.1016/j.cattod.2007.01.034.
- [54] M. Sievers, *Treatise on Water Science*, Elsevier, 2011. doi:10.1016/B978-0-444-53199-5.00093-2.
- [55] G. Yang, M. Fan, G. Zhang, Emerging contaminants in surface waters in China—a short review, *Environ. Res. Lett.* 9 (2014) 1–13. doi:10.1088/1748-9326/9/7/074018.
- [56] Y. Lee, J. Yoon, U. von Gunten, Kinetics of the Oxidation of Phenols and Phenolic Endocrine Disruptors during Water Treatment with Ferrate (Fe(VI)), *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 8978–8984.
- [57] R.A. Torres, C. Pétrier, E. Combet, F. Moulet, C. Pulgarin, Bisphenol A Mineralization by Integrated Ultrasound-UV-Iron (II) Treatment, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2007) 297–302.
- [58] J.Q. Jiang, Q. Yin, J.L. Zhou, P. Pearce, Occurrence and treatment trials of endocrine disrupting

- chemicals (EDCs) in wastewaters, *Chemosphere*. 61 (2005) 544–50. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.02.029.
- [59] A. Alum, Y. Yoon, P. Westerhoff, M. Abbaszadegan, Oxidation of bisphenol A, 17 β -estradiol, and 17 α -ethynyl estradiol and byproduct estrogenicity, *Environ. Toxicol.* 19 (2004) 257–264.
- [60] E.J. Rosenfeldt, K.G. Linden, Degradation of Endocrine Disrupting Chemicals Bisphenol A, Ethinyl Estradiol, and Estradiol during UV Photolysis and Advanced Oxidation Processes, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 5476–5483.
- [61] M.M. Huber, S. Canonica, G.-Y. Park, U. Von Gunten, Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation and Advanced Oxidation Processes, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 1016–1024.
- [62] R.P.S. Suri, M. Nayak, U. Devaiah, E. Helmig, Ultrasound assisted destruction of estrogen hormones in aqueous solution: effect of power density, power intensity and reactor configuration, *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 472–8. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.04.072.
- [63] C. Adams, Y. Wang, K. Loftin, M. Meyer, Removal of Antibiotics from Surface and Distilled Water in Conventional Water Treatment Processes, *J. Environ. Eng.* 128 (2002) 253–260.
- [64] Y. Ohko, I. Ando, C. Niwa, T. Tatsuma, T. Yamamura, T. Nakashima, et al., Degradation of Bisphenol A in Water by TiO₂ Photocatalyst, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 2365–2368.
- [65] M.L. Feo, O. Gonzalez, E. Baron, M. Casado, B. Piña, S. Esplugas, et al., Science of the Total Environment Advanced UV/H₂O₂ oxidation of deca-bromo diphenyl ether in sediments, 480 (2014) 17–20.
- [66] S. Su, W. Guo, C. Yi, Y. Leng, Z. Ma, Degradation of amoxicillin in aqueous solution using sulphate radicals under ultrasound irradiation, *Ultrason. Sonochem.* 19 (2012) 469–74. doi:10.1016/j.ultsonch.2011.10.005.
- [67] E.M. Saggioro, Use of Titanium Dioxide Photocatalysis on the Remediation of Model Textile Wastewaters Containing Azo Dyes, (2011) 10370–10386. doi:10.3390/molecules161210370.
- [68] A. V. Schenone, L.O. Conte, M.A. Botta, O.M. Alfano, Modeling and optimization of photo-Fenton degradation of 2,4-D using ferrioxalate complex and response surface methodology (RSM), *J. Environ. Manage.* 155 (2015) 177–83. doi:10.1016/j.jenvman.2015.03.028.
- [69] N. Klammerth, L. Rizzo, S. Malato, M.I. Maldonado, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba, Degradation of fifteen emerging contaminants at microg L(-1) initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents, *Water Res.* 44 (2010) 545–54. doi:10.1016/j.watres.2009.09.059.
- [70] M. Punzi, A. Anbalagan, R. Aragão Börner, B.-M. Svensson, M. Jonstrup, B. Mattiasson, Degradation of a textile azo dye using biological treatment followed by photo-Fenton oxidation: Evaluation of toxicity and microbial community structure, *Chem. Eng. J.* 270 (2015) 290–299. doi:10.1016/j.cej.2015.02.042.
- [71] A.P.S. Batista, R.F.P. Nogueira, Parameters affecting sulfonamide photo-Fenton degradation – Iron complexation and substituent group, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 232 (2012) 8–13. doi:10.1016/j.jphotochem.2012.01.016.
- [72] X. Domènech, W.F. Jardim, M.I. Litter, Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes, en: Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Texto colectivo elaborado por la red CYTED VIII-G, 2001.
- [73] N. Miranda-García, S. Suárez, B. Sánchez, J.M. Coronado, S. Malato, M.I. Maldonado, Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using

- immobilized TiO₂ in a solar pilot plant, *Appl. Catal. B Environ.* 103 (2011) 294–301. doi:10.1016/j.apcatb.2011.01.030.
- [74] W. Chu, W.K. Choy, T.Y. So, The effect of solution pH and peroxide in the TiO₂-induced photocatalysis of chlorinated aniline, *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 86–91. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.06.093.
- [75] P. Gago-ferrero, K. Demeestere, M.S. Díaz-cruz, D. Barceló, Ozonation and peroxone oxidation of benzophenone-3 in water: Effect of operational parameters and identification of intermediate products, *Sci. Total Environ.* 443 (2013) 209–217.
- [76] P. Gago-Ferrero, M. Badia-Fabregat, A. Olivares, B. Piña, P. Blánquez, T. Vicent, et al., Evaluation of fungal- and photo-degradation as potential treatments for the removal of sunscreens BP3 and BP1, *Sci. Total Environ.* 427-428 (2012) 355–63. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.03.089.
- [77] B. Yang, G.-G. Ying, Oxidation of benzophenone-3 during water treatment with ferrate(VI)., *Water Res.* 47 (2013) 2458–66. doi:10.1016/j.watres.2013.02.018.
- [78] P. Gong, H. Yuan, P. Zhai, Y. Xue, H. Li, W. Dong, et al., Investigation on the degradation of benzophenone-3 by UV/H₂O₂ in aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 277 (2015) 97–103. doi:10.1016/j.cej.2015.04.078.
- [79] X. Feng, Y. Chen, Y. Fang, X. Wang, Z. Wang, T. Tao, et al., Photodegradation of parabens by Fe(III)-citrate complexes at circumneutral pH: matrix effect and reaction mechanism, *Sci. Total Environ.* 472 (2014) 130–6. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.11.005.
- [80] D. Błędzka, M. Gmurek, M. Grylik, M. Olak, J.S. Miller, S. Ledakowicz, Photodegradation and advanced oxidation of endocrine disruptors in aqueous solutions, *Catal. Today.* 151 (2010) 125–130. doi:10.1016/j.cattod.2010.03.040.
- [81] P. Verlicchi, A. Galletti, M. Petrovic, D. Barceló, Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options, *J. Hydrol.* 389 (2010) 416–428. doi:10.1016/j.jhydrol.2010.06.005.
- [82] M.J. Gil, A.M. Soto, J.I. Usma, O.D. Gutiérrez, Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos, *Prod. + Limpia.* 7 (2012) 52–73.
- [83] L.P. Padhye, H. Yao, F.T. Kung'u, C.-H. Huang, Year-long evaluation on the occurrence and fate of pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disrupting chemicals in an urban drinking water treatment plant, *Water Res.* 51 (2014) 266–76. doi:10.1016/j.watres.2013.10.070.
- [84] Y. Lin, C. Ferronato, N. Deng, F. Wu, J.-M. Chovelon, Photocatalytic degradation of methylparaben by TiO₂: Multivariable experimental design and mechanism, *Appl. Catal. B Environ.* 88 (2009) 32–41. doi:10.1016/j.apcatb.2008.09.026.
- [85] T. Liu, Y. Li, X. Zhao, M. Zhang, W. Gu, Ethylparaben affects lifespan, fecundity, and the expression levels of ERR, EcR and YPR in *Drosophila melanogaster*., *J. Insect Physiol.* 71 (2014) 1–7. doi:10.1016/j.jinsphys.2014.09.008.
- [86] M.G. Soni, I.G. Carabin, G.A. Burdock, Safety assessment of esters of p-hydroxybenzoic acid (parabens), *Food Chem. Toxicol.* 43 (2005) 985–1015. doi:10.1016/j.fct.2005.01.020.
- [87] D. Błędzka, J. Gromadzińska, W. Wąsowicz, Parabens. From environmental studies to human health, *Environ. Int.* 67 (2014) 27–42. doi:10.1016/j.envint.2014.02.007.
- [88] A. Zenker, H. Schmutz, K. Fent, Simultaneous trace determination of nine organic UV-absorbing compounds (UV filters) in environmental samples, *J. Chromatogr. A.* 1202 (2008) 64–74.

- doi:10.1016/j.chroma.2008.06.041.
- [89] F. Vela-Soria, I. Jiménez-Díaz, R. Rodríguez-Gómez, A. Zafra-Gómez, O. Ballesteros, A. Navalón, et al., Determination of benzophenones in human placental tissue samples by liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Talanta*. 85 (2011) 1848–55. doi:10.1016/j.talanta.2011.07.030.
- [90] D. Vione, R. Caringella, E. De Laurentiis, M. Pazzi, C. Minero, Phototransformation of the sunlight filter benzophenone-3 (2-hydroxy-4-methoxybenzophenone) under conditions relevant to surface waters, *Sci. Total Environ.* 463-464 (2013) 243–51. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.05.090.
- [91] N. Blüthgen, S. Zucchi, K. Fent, Effects of the UV filter benzophenone-3 (oxybenzone) at low concentrations in zebrafish (*Danio rerio*), *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 263 (2012) 184–94. doi:10.1016/j.taap.2012.06.008.
- [92] T. Kunisue, Z. Chen, G.M. Buck Louis, R. Sundaram, M.L. Hediger, L. Sun, et al., Urinary concentrations of benzophenone-type UV filters in U.S. women and their association with endometriosis, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 4624–4632.
- [93] T. Zhang, H. Sun, X. Qin, Q. Wu, Y. Zhang, J. Ma, et al., Benzophenone-type UV filters in urine and blood from children, adults, and pregnant women in China: partitioning between blood and urine as well as maternal and fetal cord blood, *Sci. Total Environ.* 461-462 (2013) 49–55. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.04.074.
- [94] H.A. Garcia, C.M. Hoffman, K.A. Kinney, D.F. Lawler, Laccase-catalyzed oxidation of oxybenzone in municipal wastewater primary effluent, *Water Res.* 45 (2011) 1921–32. doi:10.1016/j.watres.2010.12.027.
- [95] SRC Phys Prop Database, (2015). <http://www.srcinc.com/what-we-do/environmental/scientific-databases.html>.
- [96] C.A.S. (CAS), SciFinder Database, (2015).
- [97] R. a. Torres, J.I. Nieto, E. Combet, C. Pétrier, C. Pulgarin, Influence of TiO₂ concentration on the synergistic effect between photocatalysis and high-frequency ultrasound for organic pollutant mineralization in water, *Appl. Catal. B Environ.* 80 (2008) 168–175. doi:10.1016/j.apcatb.2007.11.013.
- [98] Y. Chen, S. Yang, K. Wang, L. Lou, Role of primary active species and TiO₂ surface characteristic in UV-illuminated photodegradation of Acid Orange 7, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 172 (2005) 47–54. doi:10.1016/j.jphotochem.2004.11.006.
- [99] M. Naylor, K.C. Farmer, Sun damage and prevention, *Electron. Textb. Dermatology. Internet Dermatology Soc.* (1995).
- [100] R.S. Karale, B. Manu, S. Shrihari, Fenton and Photo-fenton Oxidation Processes for Degradation of 3-Aminopyridine from Water, *APCBEE Procedia*. 9 (2014) 25–29. doi:10.1016/j.apcbee.2014.01.005.
- [101] J. Leguizamón, C. Quiñones, H. Espinosa, V. Sarria, Fotosensibilización de TiO₂ con un colorante comercial para Fotodegradación de Contaminantes Orgánicos en agua, *Rev. U.D.C.A Actual. Divulg. Científica*. 13 (2) (2010) 185–190.
- [102] E. Moctezuma, E. Leyva, C.A. Aguilar, R.A. Luna, C. Montalvo, Photocatalytic degradation of paracetamol: intermediates and total reaction mechanism, *J. Hazard. Mater.* 243 (2012) 130–8. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.10.010.
- [103] D. Li, Q. Zhu, C. Han, Y. Yang, W. Jiang, Z. Zhang, Photocatalytic degradation of recalcitrant organic pollutants in water using a novel cylindrical multi-column photoreactor packed with TiO₂-coated silica

- gel beads, *J. Hazard. Mater.* 285 (2015) 398–408. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.12.024.
- [104] P. Fernández Ibáñez, Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: Aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas. Tesis para optar al título de Doctor en Ciencias Físicas, Universidad de Granada, 2003.
- [105] S. Malato, Chapter 4, in: *Sol. Detoxif.* Ed. UNESCO, 2002.
- [106] M. Martínez, Estudio de la presencia y distribución de los contaminantes emergentes Triclosán y Nonilfenol en los embalses Riogrande II y La Fé, las plantas de potabilización Manantiales y La Ayurá; y su degradación a nivel de laboratorio. Tesis para optar al título de Magister en Ingeniería, Universidad de Antioquia, 2011.
- [107] S. Grimalt Brea, Nuevas aportaciones de LC-MS con analizadores de triple cuadrupolo y tiempo de vuelo en el análisis de residuos de plaguicidas y metabolitos en alimentos de origen vegetal. Tesis para optar al título de Doctor en Química, Universitat Jaume I, 2009.
- [108] D.C. Hernández, Aplicación de la espectrometría de masas en tandem en el tamiz neonatal de los errores innatos del metabolismo, *Acta Bioquímica Clínica Latinoam.* 46 (2012) 195–203.
- [109] B. Lopez-Alvarez, R.A. Torres-Palma, G. Peñuela, Solar photocatalytic treatment of carbofuran at lab and pilot scale: effect of classical parameters, evaluation of the toxicity and analysis of organic by-products, *J. Hazard. Mater.* 191 (2011) 196–203. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.04.060.
- [110] J. Blanco Gálvez, S. Rodríguez Malato, C.A. Estrada Gasca, E.R. Bandala, S. Gelover, T. Leal, Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: Estado del Arte, en: *Eliminación de contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea.* Texto Colectivo elaborado por la red CYTED VIII-G, 2001.
- [111] J.-M. Fontmorin, S. Huguet, F. Fourcade, F. Geneste, D. Floner, A. Amrane, Electrochemical oxidation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid: Analysis of by-products and improvement of the biodegradability, *Chem. Eng. J.* 195-196 (2012) 208–217. doi:10.1016/j.cej.2012.04.058.
- [112] *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22nd ed., American Public Health Association, Washington, DC., 2012.
- [113] M.C. Gutiérrez, M. Droguet, La cromatografía de gases y la espectrometría de masas: Identificación de compuestos causantes de mal olor, *Bol. Intexter Del Inst. Investig. Text. Y Coop. Ind.* (2002) 35–41.
- [114] J. Blanco Gálvez, S. Malato Rodríguez, J. Peral, B. Sánchez, A.I. Cardona, Diseño de reactores para fotocatalisis: Evaluación comparativa de las distintas opciones. Parte 2, (2015). <http://www.estrucplan.com.ar/Producciones/entrega.asp?IdEntrega=3025>.
- [115] D. Spasiano, R. Marotta, S. Malato, P. Fernandez-Ibañez, I. Di Somma, Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach, *Appl. Catal. B Environ.* 170-171 (2015) 90–123. doi:10.1016/j.apcatb.2014.12.050.
- [116] R.M. Pabari, Z. Ramtoola, Application of face centred central composite design to optimise compression force and tablet diameter for the formulation of mechanically strong and fast disintegrating orodispersible tablets, *Int. J. Pharm.* 430 (2012) 18–25. doi:10.1016/j.ijpharm.2012.03.021.
- [117] J. Prakash Maran, S. Manikandan, C. Vigna Nivetha, R. Dinesh, Ultrasound assisted extraction of bioactive compounds from *Nephelium lappaceum* L. fruit peel using central composite face centered response surface design, *Arab. J. Chem.* (2013). doi:10.1016/j.arabjc.2013.02.007.
- [118] P. Bautista, A.F. Mohedano, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment, *J. Hazard. Mater.* 143 (2007) 128–34.

- doi:10.1016/j.jhazmat.2006.09.004.
- [119] M.G. Alalm, A. Tawfik, S. Ookawara, Degradation of four pharmaceuticals by solar photo-Fenton process: Kinetics and costs estimation, *J. Environ. Chem. Eng.* 3 (2015) 46–51. doi:10.1016/j.jece.2014.12.009.
- [120] A.C. Affam, M. Chaudhuri, Degradation of pesticides chlorpyrifos, cypermethrin and chlorothalonil in aqueous solution by TiO₂ photocatalysis, *J. Environ. Manage.* 130 (2013) 160–5. doi:10.1016/j.jenvman.2013.08.058.
- [121] K.S. Tay, N.A. Rahman, M.R. Bin Abas, Ozonation of parabens in aqueous solution: kinetics and mechanism of degradation, *Chemosphere.* 81 (2010) 1446–53. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.09.004.
- [122] N. Liu, S. Sijak, M. Zheng, L. Tang, G. Xu, M. Wu, Aquatic photolysis of florfenicol and thiamphenicol under direct UV irradiation, UV/H₂O₂ and UV/Fe(II) processes, *Chem. Eng. J.* 260 (2015) 826–834. doi:10.1016/j.cej.2014.09.055.
- [123] D.E. Santiago, J.M. Doña-Rodríguez, J. Araña, C. Fernández-Rodríguez, O. González-Díaz, J. Pérez-Peña, et al., Optimization of the degradation of imazalil by photocatalysis: Comparison between commercial and lab-made photocatalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 138-139 (2013) 391–400. doi:10.1016/j.apcatb.2013.03.024.
- [124] M. Tamimi, S. Qourzal, N. Barka, A. Assabbane, Y. Aitichou, Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system, *Sep. Purif. Technol.* 61 (2008) 103–108. doi:10.1016/j.seppur.2007.09.017.
- [125] G. V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (·OH/O⁻) in aqueous solutions, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 17 (1988) 513–886.
- [126] V.M. Sarria, S. Parra, Á.G. Rincón, R.A. Torres-Palma, C. Pulgarín, Nuevos sistemas electroquímicos y fotoquímicos para el tratamiento de aguas residuales y de bebida, *Rev. Colomb. Química.* 34 (2005) 161–173.
- [127] S. Malato, I. Oller, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, Decontamination of water by combined solar advanced oxidation processes and biotreatment, in: *Sol. Energy Sci. Eng. Appl.*, 2014: pp. 375–394.
- [128] I. Epold, M. Trapido, N. Dulova, Degradation of levofloxacin in aqueous solutions by Fenton, ferrous ion-activated persulfate and combined Fenton/persulfate systems, *Chem. Eng. J.* 279 (2015) 452–462. doi:10.1016/j.cej.2015.05.054.
- [129] Y.-S. Liu, G.-G. Ying, A. Shareef, R.S. Kookana, Photostability of the UV filter benzophenone-3 and its effect on the photodegradation of benzotriazole in water, *Environ. Chem.* 8 (2011) 581–588.
- [130] L.X. Pinho, J. Azevedo, Â. Brito, A. Santos, P. Tamagnini, V.J.P. Vilar, et al., Effect of TiO₂ photocatalysis on the destruction of *Microcystis aeruginosa* cells and degradation of cyanotoxins microcystin-LR and cylindrospermopsin, *Chem. Eng. J.* 268 (2015) 144–152. doi:10.1016/j.cej.2014.12.111.
- [131] D. V. Sojic, V.B. Anderluh, D.Z. Orcic, B.F. Abramovic, Photodegradation of clopyralid in TiO₂ suspensions: Identification of intermediates and reaction pathways, 168 (2009) 94–101. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.01.134.
- [132] W. Baran, E. Adamek, A. Makowski, The influence of selected parameters on the photocatalytic degradation of azo-dyes in the presence of TiO₂ aqueous suspension, *Chem. Eng. J.* 145 (2008) 242–248. doi:10.1016/j.cej.2008.04.021.

- [133] M. Chiha, O. Hamdaoui, S. Baup, N. Gondrexon, Sonolytic degradation of endocrine disrupting chemical 4-cumylphenol in water, *Ultrason. Sonochem.* 18 (2011) 943–50. doi:10.1016/j.ultsonch.2010.12.014.
- [134] M. MURUGANANDHAM, M. SWAMINATHAN, Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO-UV process, *Dye. Pigment.* 68 (2006) 133–142. doi:10.1016/j.dyepig.2005.01.004.
- [135] T. Velegraki, E. Hapeshi, D. Fatta-Kassinou, I. Poulios, Solar-induced heterogeneous photocatalytic degradation of methyl-paraben, *Appl. Catal. B Environ.* 178 (2015) 2–11. doi:10.1016/j.apcatb.2014.11.022.
- [136] D. Dimitrakopoulou, I. Rethemiotaki, Z. Frontistis, N.P. Xekoukoulotakis, D. Venieri, D. Mantzavinos, Degradation, mineralization and antibiotic inactivation of amoxicillin by UV-A/TiO₂ photocatalysis, *J. Environ. Manage.* 98 (2012) 168–74. doi:10.1016/j.jenvman.2012.01.010.
- [137] D. Vione, R. Caringella, E. De Laurentiis, M. Pazzi, C. Minero, Phototransformation of the sunlight filter benzophenone-3 (2-hydroxy-4-methoxybenzophenone) under conditions relevant to surface waters, *Sci. Total Environ.* 463-464 (2013) 243–51. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.05.090.
- [138] L. Doskočil, L. Grasset, D. Válková, M. Pekař, Hydrogen peroxide oxidation of humic acids and lignite, *Fuel.* 134 (2014) 406–413. doi:10.1016/j.fuel.2014.06.011.
- [139] K. Li, D.R. Hokanson, J.C. Crittenden, R.R. Trussell, D. Minakata, Evaluating UV/H₂O₂ processes for methyl tert-butyl ether and tertiary butyl alcohol removal: effect of pretreatment options and light sources, *Water Res.* 42 (2008) 5045–53. doi:10.1016/j.watres.2008.09.017.
- [140] G. Rodríguez-Fuentes, J.J. Sandoval-Gío, A. Arroyo-Silva, E. Noreña-Barroso, K.S. Escalante-Herrera, F. Olvera-Espinosa, Evaluation of the estrogenic and oxidative stress effects of the UV filter 3-benzophenone in zebrafish (*Danio rerio*) eleuthero-embryos, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 115 (2015) 14–18. doi:10.1016/j.ecoenv.2015.01.033.
- [141] D. Błędzka, D. Gryglik, J.S. Miller, Photodegradation of butylparaben in aqueous solutions by 254nm irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 203 (2009) 131–136. doi:10.1016/j.jphotochem.2009.01.006.
- [142] G. Alvarez-Rivera, M. Llompert, C. Garcia-Jares, M. Lores, Identification of halogenated photoproducts generated after ultraviolet-irradiation of parabens and benzoates in water containing chlorine by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.* 1349 (2014) 105–15. doi:10.1016/j.chroma.2014.05.009.
- [143] Y. Watanabe, H. Kojima, S. Takeuchi, N. Uramaru, S. Sanoh, K. Sugihara, et al., Metabolism of UV-filter benzophenone-3 by rat and human liver microsomes and its effect on endocrine-disrupting activity, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 282 (2015) 119–128. doi:10.1016/j.taap.2014.12.002.
- [144] E. Vásquez, G.A. Peñuela, S. Agudelo, Estudio de la fotodegradación del clorotalonilo usando las técnicas de Fenton y Fotocatálisis con dióxido de titanio mediante radiación solar, *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia.* 51 (2010) 112–120.
- [145] T. Grundl, J. Delwiche, Kinetics of ferric oxyhydroxide precipitation, *J. Contam. Hydrol.* 14 (1993) 71–87. doi:10.1016/0169-7722(93)90042-Q.
- [146] B. López Álvarez, Degradación de los pesticidas Carbofuran e Iprodione mediante procesos fotoquímicos avanzados de oxidación. Tesis para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas, Universidad de Antioquia, 2012.

- [147] M. Pérez-Moya, M. Graells, L.J. del Valle, E. Centelles, H.D. Mansilla, Fenton and photo-Fenton degradation of 2-chlorophenol: Multivariate analysis and toxicity monitoring, *Catal. Today*. 124 (2007) 163–171. doi:10.1016/j.cattod.2007.03.034.
- [148] M. Antonopoulou, E. Evgenidou, D. Lambropoulou, I. Konstantinou, A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media, *Water Res.* 53 (2014) 215–34. doi:10.1016/j.watres.2014.01.028.
- [149] J. De Laat, T.G. Le, Effects of chloride ions on the iron(III)-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide and on the efficiency of the Fenton-like oxidation process, *Appl. Catal. B Environ.* 66 (2006) 137–146. doi:10.1016/j.apcatb.2006.03.008.
- [150] G. Le Truong, J. De Laat, B. Legube, Effects of chloride and sulfate on the rate of oxidation of ferrous ion by H₂O₂, *Water Res.* 38 (2004) 2383–93. doi:10.1016/j.watres.2004.01.033.
- [151] A.S. Giri, A.K. Golder, Decomposition of drug mixture in Fenton and photo-Fenton processes: Comparison to singly treatment, evolution of inorganic ions and toxicity assay, *Chemosphere*. 127 (2015) 254–261. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.02.010.
- [152] J. Deng, Y. Shao, N. Gao, S. Xia, C. Tan, S. Zhou, et al., Degradation of the antiepileptic drug carbamazepine upon different UV-based advanced oxidation processes in water, *Chem. Eng. J.* 222 (2013) 150–158. doi:10.1016/j.cej.2013.02.045.
- [153] D. Kanakaraju, C.A. Motti, B.D. Glass, M. Oelgemöller, TiO₂ photocatalysis of naproxen: Effect of the water matrix, anions and diclofenac on degradation rates, *Chemosphere*. 139 (2015) 579–588. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.07.070.
- [154] S.H. Fogler, *Elementos de Ingeniería de las reacciones químicas*, Prentice Hall, 2008.
- [155] L. Prieto-Rodríguez, S. Miralles-Cuevas, I. Oller, A. Agüera, G. Li Puma, S. Malato, Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO₂ concentrations, *J. Hazard. Mater.* 211-212 (2012) 131–7. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.09.008.
- [156] E. Ortega-Gómez, M.M.B. Martín, B.E. García, J.A.S. Pérez, P.F. Ibáñez, Wastewater disinfection by neutral pH photo-Fenton: The role of solar radiation intensity, *Appl. Catal. B Environ.* 181 (2016) 1–6. doi:10.1016/j.apcatb.2015.06.059.
- [157] S. Papoutsakis, S. Miralles-Cuevas, I. Oller, J.L. Garcia Sanchez, C. Pulgarin, S. Malato, Microcontaminant degradation in municipal wastewater treatment plant secondary effluent by EDDS assisted photo-Fenton at near-neutral pH: An experimental design approach, *Catal. Today*. 252 (2015) 61–69. doi:10.1016/j.cattod.2015.02.005.
- [158] I.A. Reyes, F. Patiño, M.U. Flores, J. Narayanan, H. Calderón, T. Pandiyan, Use of Ligand-based Iron Complexes for Phenol Degradation by Fenton Modified Process, *J. Mex. Chem. Soc.* 57 (n.d.) 96–104.
- [159] S. Miralles Cuevas, I. Oller Alberola, J.A. Sánchez Pérez, S. Malato, Eliminación de contaminantes emergentes mediante la combinación de sistemas de membranas (nanofiltración) y procesos avanzados de oxidación, Editorial CIEMAT, Madrid, 2015.

**ANEXO I: DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES EMPLEANDO
ULTRASONIDO**

1. INTRODUCCIÓN

En el marco del desarrollo del presente proyecto de investigación, se tuvo la posibilidad de evaluar la efectividad del ultrasonido en la remoción de dos contaminantes emergentes, Benzofenona-3 (BP3) y 1-H-Benzotriazol (BZ), cuyo efecto endocrino sobre diferentes organismos y presencia en diversos compartimientos ambientales ha sido ampliamente reportada.

El ultrasonido (US) no es más que las ondas sonoras que tienen frecuencias superiores a las que pueden ser percibidas por el oído humano (16 kHz) e inferiores a 1 GHz, límite después del cual se habla de hipersonido [1]. El empleo del US en la remoción de diferentes contaminantes orgánicos persistentes es un novedoso proceso de oxidación avanzada, cuya aplicación ha recibido considerable interés durante los últimos años [2–5]. La propagación de ultrasonido a través de un líquido conduce al fenómeno de cavitación acústica en el cual micro-burbujas son generadas a partir del gas (aire) presente en la solución [2,6]. Cuando una onda sonora se propaga en un medio líquido, las partículas de éste oscilan alrededor de su posición de equilibrio sin que exista un movimiento del conjunto del medio. Las variaciones de presión provocadas por la onda conducen a la aparición de fases de compresión y expansión en el seno del medio y las burbujas generadas implotan [1]. Durante el colapso de las burbujas, la temperatura y presión puede alcanzar niveles considerablemente altos en un período de tiempo muy corto [2–4]. Bajo estas condiciones, diferentes especies reactivas pueden ser generadas. En soluciones acuosas, por ejemplo, radicales hidroxilo e hidrógeno son formados a partir de la disociación térmica de vapor de agua (ecuación A1) y la reacción con oxígeno gaseoso (ecuaciones A2– A5) [2]. Una vez generados, los radicales OH• migran desde el interior de la burbuja de cavitación hacia el resto de la solución donde pueden oxidar a los diferentes contaminantes orgánicos contenidos [4].



De acuerdo a la teoría del “hot spot”, las reacciones sonoquímicas pueden ocurrir en tres regiones diferentes[7,8]:

1. En el interior de las burbujas de cavitación.
2. En la región interfacial entre las burbujas y el líquido.
3. En la fase líquida.

Cuando la sonólisis es llevada a cabo en la presencia de especies orgánicas, diferentes reacciones químicas pueden ocurrir dependiendo de las propiedades fisicoquímicas del soluto. En este sentido, un compuesto volátil e hidrofóbico probablemente puede ser pirolizado al interior de las burbujas de cavitación, mientras un compuesto no volátil e hidrófilico será oxidado por los radicales en la región interfacial o la fase líquida (Figura A1) [7].

Teniendo en cuenta lo anterior, la efectividad del ultrasonido en la remoción de BP3 y BZ en soluciones acuosas fue estudiada teniendo en cuenta diferentes aspectos operacionales como la potencia energética, el pH, la concentración del sustrato y la presencia de gases y diferentes aniones.

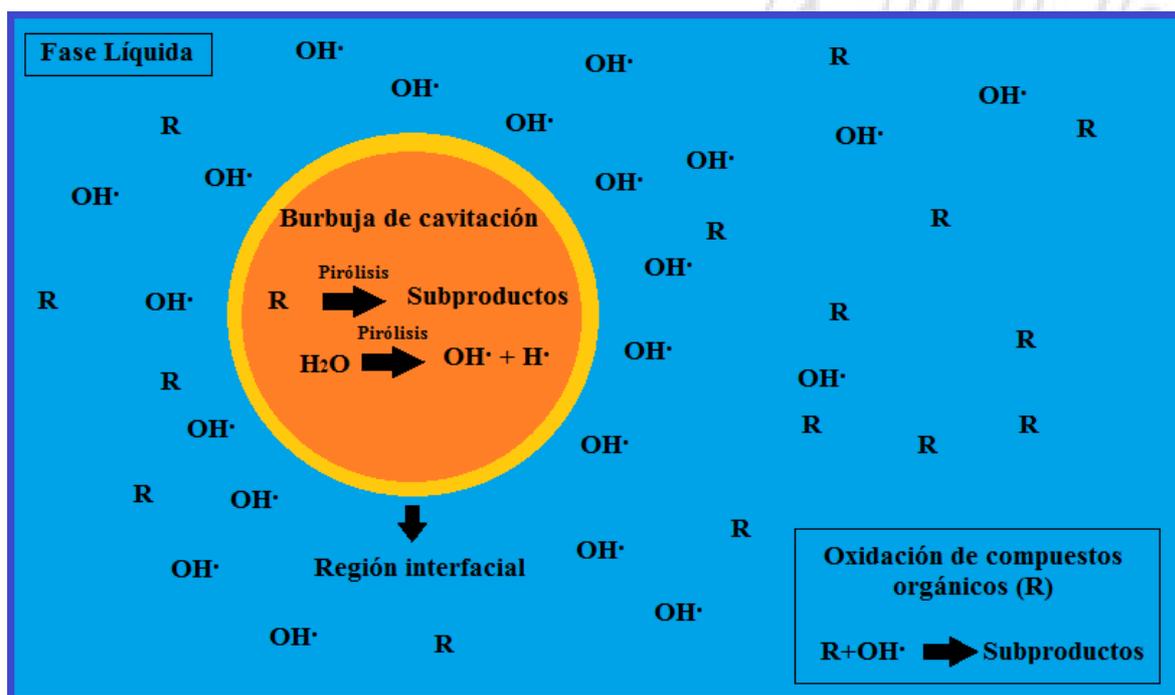


Figura A1. Burbuja de cavitación.

2. REMOCIÓN DE 1-H-BENZOTRIAZOL EMPLEANDO ULTRASONIDO

El 1-H-Benzotriazol y sus derivados son compuestos orgánicos empleados comúnmente como anticorrosivos, agentes anti-empañamiento y estabilizadores en la producción de plásticos. En general, estos compuestos son estables ante la radiación ultravioleta y resistentes a biodegradación y oxidación bajo condiciones medioambientales, lo cual los hace persistentes y bioacumulables. Esta clase de

sustancias tienen el potencial de causar daño a diferentes especies acuáticas, comprometiendo su crecimiento y reproducción debido a la disrupción de su sistema endocrino. Adicionalmente, BZ puede inducir efectos tóxicos en plantas como el tomate, el pepino y el frijol [9,10].

La presencia de BZ ha sido evidenciada en efluentes procedentes de aguas residuales, y aguas superficiales. Este compuesto es resistente a remoción empleando cloración, filtración y demás procesos de tratamiento convencionales. Sin embargo, puede ser degradado empleando ozonización y procesos de oxidación avanzada [11,12].

Según lo expuesto, la efectividad del ultrasonido en la remoción de BZ fue evaluada considerando el efecto de parámetros como la concentración inicial del contaminante, la potencia energética aplicada, el pH inicial, la presencia de gases (oxígeno, nitrógeno y ozono) y el efecto de inhibidores tipo alcohol. Los resultados obtenidos permitieron apreciar que el radical $\text{OH}\cdot$ es el principal agente oxidante que promueve la eliminación del sustrato, hecho que tiene lugar probablemente en la región interfacial y la fase líquida del sistema debido a la baja volatilidad del compuesto. Adicionalmente, el medio ácido, la presencia de O_2 y O_3 promueven la degradación de BZ, mientras la presencia de N_2 y agentes tipo scavenger reducen notablemente las velocidad de remoción.

La metodología, resultados y conclusiones de este apartado del proyecto fueron consignados en el artículo científico "*Ultrasonic degradation of 1-H-benzotriazole in water*" publicado en la revista **Water Science and Technology**, en el año 2014.

Ultrasonic degradation of 1-H-benzotriazole in water

Henry Zúñiga-Benítez, Jafar Soltan and Gustavo Peñuela

ABSTRACT

This paper reports on the effect of different parameters of ultrasonic power, pollutant initial concentration, pH and the presence of co-existing chemical species (oxygen, nitrogen, ozone, and radical scavengers) on the ultrasonic degradation of the endocrine disruptor 1-H-benzotriazole. Increasing the 1-H-benzotriazole initial concentration from 41.97 to 167.88 μM increased the pollutant degradation rate by 40%. Likewise, a high applied ultrasonic power enhanced the extent of 1-H-benzotriazole removal and its initial degradation rate, which was accelerated in the presence of ozone and oxygen, but inhibited by nitrogen. The most favorable pH for the ultrasonic degradation was acidic media, reaching $\sim 90\%$ pollutant removal in 2 h. The hydroxyl free radical concentration in the reaction medium was proportional to the ultrasound power and the irradiation time. Kinetic models based on a Langmuir-type mechanism were used to predict the pollutant sonochemical degradation. It was concluded that degradation takes place at both the bubble-liquid interfacial region and in the bulk solution, and OH radicals were the main species responsible for the reaction. Hydroxyl free radicals were generated by water pyrolysis and then diffused into the interfacial region and the bulk solution where most of the solute molecules were present.

Key words | advanced oxidation process, benzotriazole, degradation, ultrasound, water treatment

Henry Zúñiga-Benítez
Gustavo Peñuela

Grupo GDCON, Facultad de Ingeniería,
Sede de Investigación Universitaria (SIU),
Universidad de Antioquia,
Calle 70 No. 52 -21,
Medellín,
Colombia

Jafar Soltan (corresponding author)
Department of Chemical and Biological
Engineering,
University of Saskatchewan,
57 Campus Drive,
Saskatoon,
SK S7N 5A9,
Canada
E-mail: j.soltan@usask.ca

INTRODUCTION

Emerging pollutants and endocrine disruptors (compounds that alter the hormonal balance) are present in various commercial products with wide use in industry and domestic applications (Bolong *et al.* 2009). 1-H-benzotriazole (BZ), a polar high production-volume chemical, has been regarded as an emerging pollutant (Xu *et al.* 2013). This compound and its derivatives are commonly used in several applications including corrosion inhibitor for metals, antifoggant in photography and UV stabilizer for plastics. Benzotriazoles are UV stable and resistant to biodegradation and oxidation under environmental conditions; as a result they can persist in the environment for a very long time. This kind of substance has the potential to cause damage to aquatic species, compromising their growth and reproduction, due to the disruption of the endocrine system. It can also induce toxic effects in plants such as tomato plants, cucumber seedlings and bush bean plants (Tangtian *et al.* 2012; Durjava *et al.* 2013).

BZ has been found in wastewaters and the subsequently impacted surface waters. This compound is resistant to removal by chlorination, conventional wastewater treatment

processes, bank filtration, and biologically active filters. However, it can be degraded by ozone and advanced oxidation processes (Reemtsma *et al.* 2010; Mawhinney *et al.* 2012).

Ultrasound (US) irradiation is a novel advanced oxidation technology that has received considerable attention as a new alternative for removal of persistent organic pollutants (Méndez-Arriaga *et al.* 2008; Mahvi 2009; Chiha *et al.* 2011). The propagation of US through a liquid leads to the acoustic cavitation phenomenon. In the cavitation process, bubbles are generated from existing gas nuclei in liquids. They form, grow, and collapse through compression and rarefaction cycles. Temperature and pressure in collapsing bubbles can reach extreme levels (Mahvi 2009; Chiha *et al.* 2011). In aqueous systems, these conditions lead to the thermal dissociation of water vapor into reactive hydroxyl free radicals and hydrogen atoms (Equation (1)); but under different conditions, various other radicals may be present (Chiha *et al.* 2011).



The chemistry involved in the destruction of organic pollutants by US is not the same for all substances and depends on volatility, hydrophobicity, and surface activity of the compound, causing a number of chemical processes. According to the hot spot theory, sonochemical reactions can occur in three different regions: (i) the interior of the collapsing bubbles; (ii) the bubble-liquid interfacial region where the hydroxyl free radical reactions are predominant; and (iii) the bulk of the solution region (Chiha *et al.* 2010, 2011). Taking into account this theory, a volatile and hydrophobic pollutant most probably will be decomposed inside the bubble of cavitation, while a non-volatile and hydrophilic compound will be oxidized by the radicals in the interfacial region or bulk solution.

Based on the literature and the fact that data on the sonochemical degradation of BZ have not been reported previously, the aim of this study was to evaluate the use of US for BZ degradation, studying the effect of operating parameters such as pH, pollutant initial concentration, applied power, and the presence of co-existing chemical species (dissolved gases: oxygen, nitrogen and ozone; and radical scavengers: alcohols). Additionally, the amount of hydroxyl free radicals generated in the process was determined and its impact on the reaction was analyzed.

MATERIALS AND METHODS

Materials

All the chemicals used were of analytical grade. Solutions were prepared using Millipore water (18.2 M Ω cm). BZ containing more than 99% of pure compound was purchased from Alfa-Aesar. Ultra-high purity grade oxygen, nitrogen, and air were supplied by Praxair. Ozone was produced from pure oxygen using a laboratory ozone generator (Azco Industries Ltd, VMUS-4S). High performance liquid chromatography (HPLC)-grade methanol and acetonitrile were obtained from Sigma-Aldrich. The pH adjustment was carried out with concentrated solutions of sodium hydroxide and nitric acid obtained from Alfa-Aesar.

Ultrasonic reactor

Experiments were conducted in a cylindrical glass reactor. An Ultrasonic VCX-500 (Sonics and Materials, USA) was used as US generator. Ultrasonic waves (20 kHz) were emitted from the probe (tip diameter: 13 mm, length: 136 mm, material: titanium alloy) which was completely

immersed in the solution (probe/horn system). The temperature of the solution was maintained at 25 ± 2 °C using a cooling water bath. The amplitude of vibration at the probe tip was controlled at different levels (80, 90, and 100%), corresponding to three nominal powers – 87.50, 101.40, and 114.80 W. Ultrasonic energy dissipated in the reactor was estimated using the calorimetric method; for each system under study the initial temperature rise (T) was recorded against time (t) in different time intervals. In each sonication run 200 mL of solution were processed, and samples of 1 mL were withdrawn at different time intervals. In the experiments with ozone, samples were quenched using a sodium thiosulfate solution. All the runs were conducted at least three times, and the standard deviations and coefficients of variation of the data were below 5%.

Analytical methods

BZ concentration in water was determined using an Agilent Technologies 1100 HPLC system, with a Phenomenex Luna C-8 column (250 mm \times 4.6 mm) and a diode array detector set at 275 nm. The mobile phase was a mixture of methanol and Milli-Q water (30:70, v/v) at a constant flow rate of 1 mL min⁻¹. The column temperature was maintained at 30 °C and the injection volume was 100 μ L. The OH radical concentration was measured using dimethyl sulfoxide as a capture agent to generate formaldehyde. The formaldehyde was treated with 2,4-dinitrophenylhydrazine to produce formaldehyde-2,4-dinitrophenylhydrazone, which was quantified using HPLC with an Eclipse Plus C-18 column (150 mm \times 4.6 mm) and a mixture of acetonitrile and Milli-Q water (45:55, v/v) as mobile phase. The dissolved organic carbon (DOC) was determined using a Shimadzu TOC-L CPH/CPN instrument.

RESULTS AND DISCUSSION

Effect of initial BZ concentration

The effect of BZ initial concentration was studied in the range of 5–20 mg L⁻¹ (41.97–167.88 μ mol L⁻¹) and the concentration profiles are shown in Figure 1(a). It can be noticed that the extent of BZ degradation (C/C_0) is inversely proportional to the pollutant initial concentration, but the initial degradation rates (depicted in Figure 2), computed as $\Delta C/\Delta t$ over the first minutes of sonication, are higher for higher initial substrate concentrations. A linear relationship was not observed, as expected, for a first-order kinetic law.

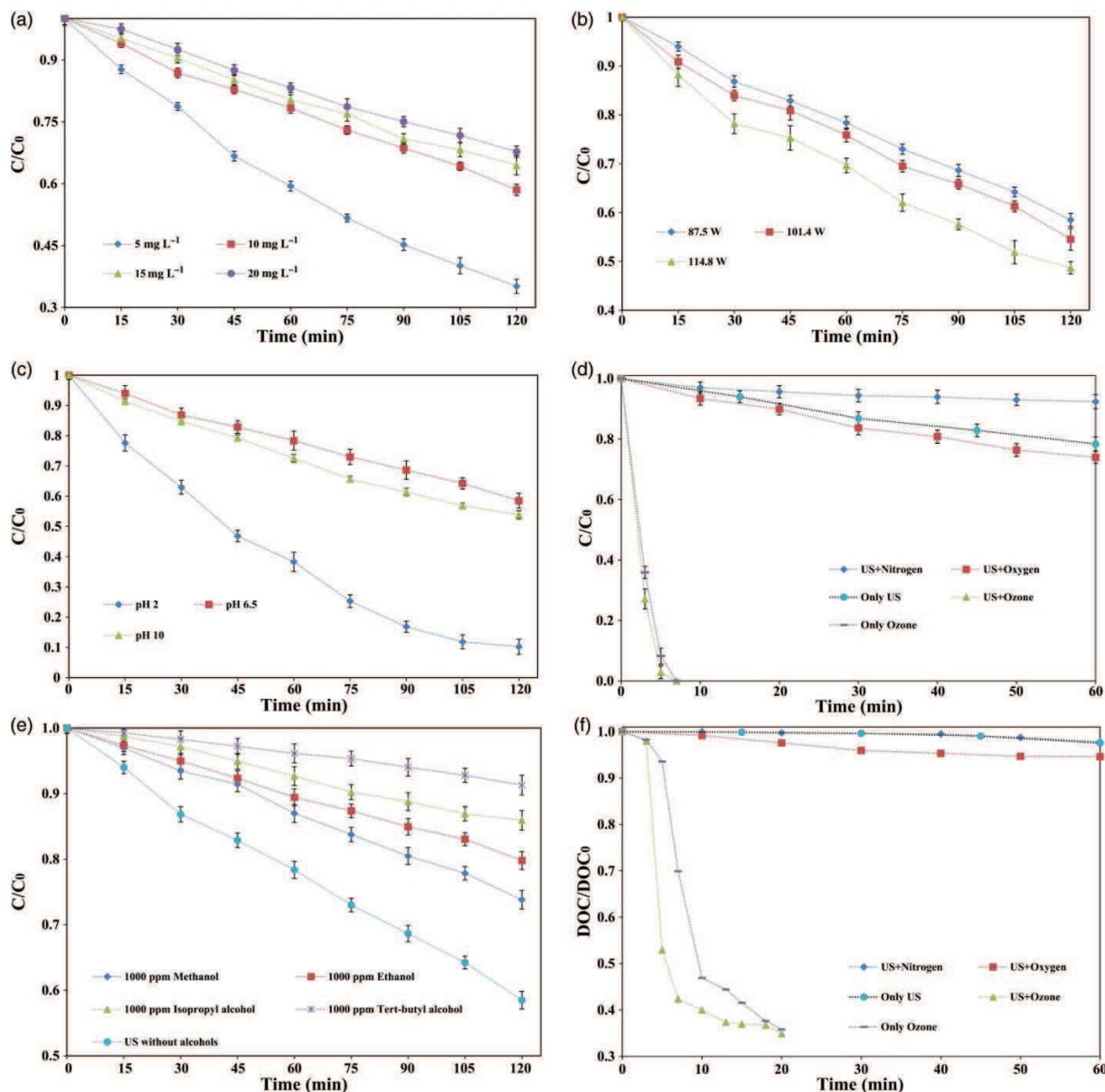


Figure 1 | Effect of different parameters on BZ ultrasonic degradation: (a) effect of BZ initial concentration (frequency: 20 kHz, temperature: 25 ± 2 °C, power: 87.5 W, pH: natural (6.5)); (b) effect of the applied power (frequency: 20 kHz, temperature: 25 ± 2 °C, BZ concentration: 10 mg L^{-1} , pH: natural (6.5)); (c) effect of the initial pH (frequency: 20 kHz, temperature: 25 ± 2 °C, BZ concentration: 10 mg L^{-1} , power: 87.5 W); (d) effect of the dissolved gas and (e) effects of different hydroxyl free radical scavengers (alcohols) on the BZ degradation (frequency: 20 kHz, temperature: 25 ± 2 °C, BZ initial concentration: 10 mg L^{-1} , power: 87.5 W, pH: 6.5); (f) effect of the dissolved gas on the solution DOC (frequency: 20 kHz, temperature: 25 ± 2 °C, BZ initial concentration: 10 mg L^{-1} , power: 87.5 W, pH: 6.5).

This observation is consistent with the results that other groups have reported for the sonolytic degradation of other emerging contaminants (Serpone *et al.* 1994; Méndez-Arriaga *et al.* 2008; Chiha *et al.* 2011). It is clear that the sonochemical degradation does not obey a first-order kinetics and cannot be characterized by a single rate constant (Chiha *et al.* 2010).

Table 1 shows some of the physicochemical properties of BZ. From the physical properties, it can be inferred that

this pollutant cannot be degraded by pyrolysis inside the cavitation bubbles (Henry's law constant is low). In addition, due to its high solubility in water and relatively high octanol/water partition coefficient, BZ preferentially distributes at the interfacial and bulk solution regions. Thus, the OH radicals generated by US are the main species responsible for the pollutant degradation, which most probably occurs not only in the bulk solution but also at the

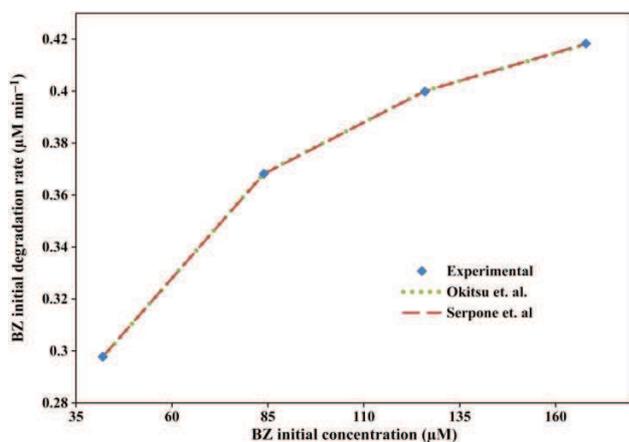
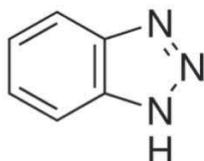


Figure 2 | Initial degradation rate as function of the initial concentration of BZ and comparison with predicted values (frequency: 20 kHz, temperature: 25 ± 2 °C, power: 87.5 W, pH: natural (6.5)).

Table 1 | Physicochemical properties of BZ (SRC PHYSPROP Database, 2013; <http://www.srcinc.com/what-we-do/environmental/scientific-databases.html>)



Molecular weight (g gmole^{-1})	119.13
Water solubility (mg L^{-1}), 25 °C	1.98×10^4
Henry's law constant ($\text{atm m}^3 \text{mol}^{-1}$), 25 °C	1.47×10^{-7}
Octanol/water partition coefficient ($\text{Log } K_{OW}$)	1.44

bubble–liquid interfacial region where hydroxyl free radical concentration is higher (Méndez-Arriaga *et al.* 2008). The fact that the degradation rate increases with a higher solute initial concentration shows that the probability of a hydroxyl free radical attack on contaminant molecules increases with increase of substrate in solution, since a higher BZ concentration would imply that initially the hydroxyl attack on contaminant molecule predominates over other reactions such as OH recombination (Chiha *et al.* 2010, 2011; Gao *et al.* 2013). Additionally, the formation of byproducts could generate additional reactions that could compete with the BZ removal.

Models have been developed with the objective of describing the kinetic pattern of sonochemical degradation of non-volatile hydrophilic compounds. This is the case of the heterogeneous kinetic model based on a Langmuir-type mechanism proposed by Okitsu *et al.* (2005), in which

it is assumed that the rate of adsorption, r_1 , of pollutant molecules from the bulk solution to the interfacial region of cavitation bubbles is proportional to the pollutant concentration in the bulk solution and $(1-\theta)$, where θ corresponds to the occupied ratio of the pollutant molecules in the effective reaction site; and the rate of desorption, r_{-1} , is proportional to θ . Consequently, the rates of r_1 and r_{-1} are expressed by use of the rate constants k_1 (min^{-1}) and k_{-1} ($\mu\text{M min}^{-1}$) for adsorption and desorption, respectively; as follows (Equations (2) and (3)):

$$r = k_1 C_0 (1 - \theta) \quad (2)$$

$$r_{-1} = k_{-1} \theta \quad (3)$$

where C_0 is the initial concentration of pollutant in the bulk solution. When the steady state is reached

$$k_1 C_0 (1 - \theta) = k_{-1} \theta \quad (4)$$

Therefore, θ can be determined using Equation (5)

$$\theta = \frac{KC_0}{1 + KC_0} \quad (5)$$

where K is k_1/k_{-1} . When pollutant molecules in the interfacial region of cavitation react with hydroxyl free radicals, the degradation rate, can be expressed by Equation (6)

$$r = \frac{kKC}{1 + KC} \quad (6)$$

where r is the initial degradation rate ($\mu\text{M min}^{-1}$); k is the pseudo-rate constant ($\mu\text{M min}^{-1}$); C is the BZ initial concentration (μM) and K is the equilibrium constant (μM^{-1}).

Serpone *et al.* (1994) also proposed a model in which r is the sum of the rates in the bulk solution and the interfacial layer. They considered that the rate of disappearance of the pollutant follows a concentration-independent path and a concentration-dependent course (Chiha *et al.* 2010), as shown below (Equation (7)):

$$r = K_b + \frac{kKC}{1 + KC} \quad (7)$$

where K_b is a constant representing the rate of decomposition in the bulk liquid ($\mu\text{M min}^{-1}$), r is the initial degradation rate ($\mu\text{M min}^{-1}$), k is the pseudo-rate constant

($\mu\text{M min}^{-1}$), C is the BZ initial concentration (μM), and K is the equilibrium constant (μM^{-1}).

Considering the above, the sonochemical degradation data were analyzed by the non-linear curve fitting analysis method, using Origin 9.0 software. The results of modeling are shown in Table 2 and Figure 2. An excellent fit between the experimental data and both models exists. However, comparing the coefficients of determination (R^2) of each model, it seems that the experimental initial rates for sonochemical degradation of BZ are described better by the Serpone *et al.* model (R^2 higher). This fact indicates that BZ degradation, at the initial concentration range studied, takes place at both the bubble-liquid interfacial region and in the bulk solution.

Effect of the applied ultrasonic power

The effect of input power on the BZ degradation is shown in Figure 1(b). The percentages of BZ removal were 42, 46, and 51% under the ultrasonic powers of 87.5, 101.4, and 114.8 W, respectively. Additionally, with increasing power in this range, the initial degradation rate increased, reaching a maximum value around $0.61 \mu\text{M min}^{-1}$ for 114.8 W applied power, which meant a 66% increase with respect to the initial rate at the lowest power.

It is believed that the number of active cavitation bubbles increases with the increase in the irradiation power. This in turn leads to an increase in the amount of hydroxyl free radical generated (Lim *et al.* 2007; Chiha *et al.* 2011; Gao *et al.* 2013). Experiments carried out to determine the concentration of OH radical based on the methods described by Tai *et al.* (2004) and Ji *et al.* (2012), showed that as the applied power increases, the amount of radical increases, as shown in Figure 3. The increase in the amount of radicals might be responsible for the enhancement in the BZ degradation rates. In addition, a high US

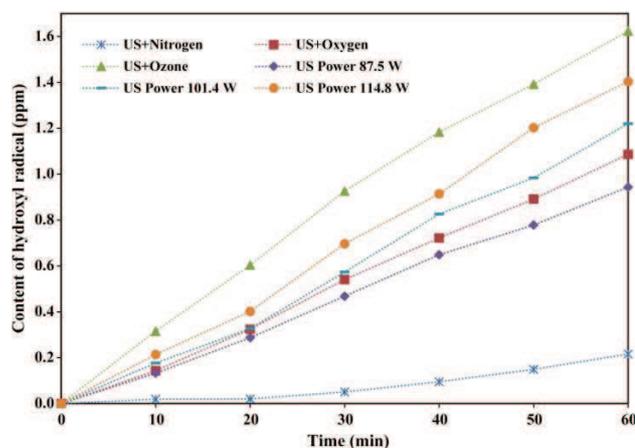


Figure 3 | Hydroxyl free radical content with respect to time of US application, using different input powers (frequency: 20 kHz, temperature: $25 \pm 2^\circ\text{C}$, BZ concentration: 10 mg L^{-1} , pH: natural (6.5) and dissolved gases (power 87.5 W).

power means an increase in the acoustic amplitude, leading to more violent cavitation bubble collapse.

Effect of initial pH

The effect of solution pH on the sonochemical degradation of BZ was studied by varying the initial pH of the solution. BZ has two $\text{p}K_a$ values (logarithm of acid dissociation constant), one at 8.2 and the other at 0.4 (Vel Leitner & Roshani 2010), this means that in aqueous solution BZ can exist in three different conjugate acid-base forms depending on the solution pH. Thus, experiments were carried out at three pH values of 2, 6.5, and 10.

In Figure 1(c), the effect of initial solution pH on the BZ sonochemical degradation is depicted. The substrate conversion follows the order; $\text{pH } 2 > \text{pH } 10 > \text{pH } 6.5$. This behavior can be attributed to the presence of pollutant conjugate acid-base forms in the solution and the extent of dissociation of each case. The ionic fraction of BZ can be calculated using Equation (8) (Chiha *et al.* 2011).

$$\varphi_{\text{ions}} = \frac{1}{1 + 10^{(\text{p}K_a - \text{pH})}} \quad (8)$$

Consequently, at pH values of 2 and 6.5, the compound exists mainly in neutral form, whereas at pH of 10 it is almost completely in anionic form ($\varphi_{\text{ions}} = 0.98$), due to deprotonation occurring at the NH group in the five-membered heterocyclic ring of the BZ molecule. It is expected that the pollutant degradation mainly occurs at the exterior of the cavitation bubbles (interfacial and bulk

Table 2 | Parameters of the models of Okitsu *et al.* (2005) and Serpone *et al.* (1994) in the BZ ultrasonic treatment

Model	Parameters
Okitsu <i>et al.</i>	k ($\mu\text{M min}^{-1}$) = $0.48316 \pm 5.34303 \times 10^{-4}$ K (μM) = $0.03823 \pm 1.87495 \times 10^{-4}$ $R^2 = 0.9970$
Serpone <i>et al.</i>	K_b ($\mu\text{M min}^{-1}$) = 0.01584 ± 0.00818 k ($\mu\text{M min}^{-1}$) = 0.46916 ± 0.00718 K (μM) = 0.03589 ± 0.00122 $R^2 = 0.9999$

solution regions). At pH 2 and 6.5, the molecular/neutral form of BZ has a stronger hydrophobic character, and it would distribute mainly in the interface of the cavitation bubbles, where the concentration of hydroxyl free radicals is higher, leading to a faster degradation of the compound. On the other hand, the anionic form of BZ at pH 10 is more reactive toward electrophilic radicals such as OH, enhancing the degradation with respect to the neutral media as has been indicated in the literature (Naik & Moorthy 1995; Vel Leitner & Roshani 2010).

Effects of different dissolved gases

The presence of dissolved gases in the sonochemical treatment of organic substances in water is a parameter that can enhance or inhibit cavitation and may change the reaction efficiency, promoting radical species not only from sonolysis of the solvent but also from the dissolved gases involved (Méndez-Arriaga *et al.* 2008; Chiha *et al.* 2011). In order to study the influence of the dissolved gases on the degradation of BZ, experiments with ozone, oxygen, and nitrogen were carried out during the US irradiation. In the case of O₂ and N₂, the flow rate was 762 mL min⁻¹, while in the experiments with ozone, pure oxygen (762 mL min⁻¹) was used to generate 3.5 g h⁻¹ of O₃. Figure 1(d) shows the time dependence of BZ degradation under O₃, O₂, and N₂ atmospheres. It can be seen from the figure that the order of degradation ratio is US + O₃ > O₃ alone > US + O₂ > US alone > US + N₂.

In the presence of ozone, the coupling of ultrasonic irradiation with ozonation slightly improves the pollutant degradation compared to ozonation alone, which appears to be the main oxidizing agent in this case. In both cases the same dose of O₃ was employed, but combination of US and ozone leads to generation of more hydroxyl free radicals in comparison with the other gases as shown in Figure 3. In sonolysis, ozone is decomposed thermolytically in the vapor phase of the cavitation bubbles, generating additional hydroxyl radicals (Weavers *et al.* 1998). Although in terms of C/C₀ a significant difference between US + O₃ and US alone is not evident, in terms of mineralization, as Figure 1(f) shows, the presence of US accelerates the DOC reduction.

On the other hand, under an oxygen atmosphere extra hydroxyl free radicals are generated by molecular oxygen dissociation inside the cavitation bubble (Equations (9) and (10)) (Pétrier *et al.* 2007).



These parameters can lead to faster degradation of BZ, mainly due to the greater availability of additional OH radicals.

In the case of N₂, there is a reduction in the extent of substrate degradation. This can be associated with the fact that dissolved nitrogen present in the aqueous solution can scavenge the free radicals and inhibit the free radical oxidation, as shown in Equations (11)–(16) (Chiha *et al.* 2011).



Figure 3 also verifies that oxygen promotes the radical generation, while nitrogen reduces considerably the amount of OH radicals.

Effects of hydroxyl radical scavengers

The effect of the presence of four alcohols (methanol, ethanol, isopropyl alcohol, and tert-butyl alcohol) in the sonolytic degradation of BZ was investigated. These alcohols, as well as other organic species of low molecular weight can act as quenchers in reactions with OH radicals (Behnajady *et al.* 2008). Figure 1(e) shows that all of them inhibit the degradation of BZ, which is evidence of the role of the hydroxyl radicals as the main contaminant oxidant.

The inhibition of the 1-H degradation is due to OH competitive reactions with BZ and alcohols. The scavenging activity follows the order tert-butyl alcohol > isopropyl alcohol > ethanol > methanol, which can be attributed to the possible reaction of hydroxyl free radicals with hydrogens bonded to carbon in alcohol molecules (Behnajady *et al.* 2008). There are nine, seven, five, and three hydrogen atoms, in the tert-butyl alcohol, isopropyl alcohol, ethanol,

and methanol molecules, respectively. On the other hand, this scavenging activity order was in agreement with the order of alcohol specific heat capacities, which could indicate that an alcohol with larger specific heat exhibits a greater inhibition effect. This may be attributed to the fact that large specific heat capacities would reduce the maximum size of micro-bubbles and the interfacial temperatures achieved from bubble collapse, which could produce fewer OH radicals (Gao *et al.* 2013).

Mineralization of BZ

The change in the DOC content of the solution under the different conditions evaluated is shown in Figure 1(f). It can be noted that there was not a significant reduction in this parameter. In most of the experiments, around 10% reduction in DOC was achieved. This indicates that BZ is being transformed into organic byproducts with low volatility and high hydrophilicity, and thermal decomposition inside the bubbles was insignificant. It has been reported that reactions of hydroxyl free radicals with BZ could give hydroxycyclohexadienyl radicals, by addition of OH radical in the benzene ring present in the BZ molecule (Naik & Moorthy 1995). Only in the presence of ozone did the percent of DOC reduction reach around 76% in just 20 min; it could indicate that organic solutes were mineralized due to the combined oxidation with ozone and US.

CONCLUSIONS

Removal of the endocrine-disrupting BZ by 20 kHz ultrasonic irradiation was studied. Hydroxyl radicals generated by collapse of cavitation bubbles during the sonochemical treatment are responsible for the BZ degradation. Kinetic equations based on a Langmuir-type mechanism were used to model the sonochemical degradation of the BZ. The expression developed by Serpone *et al.* (1994) showed a better fit with the experimental data; in comparison with the Okitsu *et al.* (2005) model, indicating that pollutant degradation takes place at both the bubble-liquid interfacial region and in the bulk solution. The degradation rate increased with increasing ultrasonic power from 87.5 to 114.8 W due to increase in the amount of OH. Acidic media was the most favorable condition for the degradation of BZ. In addition, in the presence of O₃ and O₂, the degradation rate was higher since they promote the hydroxyl radical generation whereas N₂ acted as an OH scavenger and inhibited the BZ removal. It is very difficult to

mineralize BZ by ultrasonic treatment alone; however, in the presence of ozone a reduction of around 76% of the total organic carbon in the solution was achieved.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank the Canadian Bureau for International Education (CBIE) and its ELAP program; the Colombian Administrative Department of Science, Technology and Innovation (COLCIENCIAS); the University of Saskatchewan and the sustainability fund 2011–2012 from the Vice-Rectoría for Research at the University of Antioquia for the support of this work.

REFERENCES

- Behnajady, M. A., Modirshahla, N., Shokri, M. & Vadhi, B. 2008 Effect of operational parameters on degradation of Malachite Green by ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (6), 1009–1014.
- Bolong, N., Ismail, A. F., Salim, M. R. & Matsuura, T. 2009 A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination* 239 (1–3), 229–246.
- Chiha, M., Merouani, S., Hamdaoui, O., Baup, S., Gondrexon, N. & Pétrier, C. 2010 Modeling of ultrasonic degradation of non-volatile organic compounds by Langmuir-type kinetics. *Ultrasonics Sonochemistry* 17 (5), 773–782.
- Chiha, M., Hamdaoui, O., Baup, S. & Gondrexon, N. 2011 Sonolytic degradation of endocrine disrupting chemical 4-cumylphenol in water. *Ultrasonics Sonochemistry* 18 (5), 943–950.
- Durjava, M. K., Kolar, B., Arnus, L., Papa, E., Kovarich, S., Sahlin, U. & Peijnenburg, W. 2013 Experimental assessment of the environmental fate and effects of triazoles and benzotriazole. *Alternatives to Laboratory Animals: ATLA* 41 (1), 65–75.
- Gao, Y., Gao, N., Deng, Y., Gu, J., Gu, Y. & Zhang, D. 2013 Factor affecting sonolytic degradation of sulfamethazine in water. *Ultrasonics Sonochemistry* 20 (6), 1401–1407.
- Ji, G., Zhang, B. & Wu, Y. 2012 Combined ultrasound/ozone degradation of carbazole in APG1214 surfactant solution. *Journal of Hazardous Materials* 225–226, 1–7.
- Lim, M. H., Kim, S. H., Kim, Y. U. & Khim, J. 2007 Sonolysis of chlorinated compounds in aqueous solution. *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2), 93–98.
- Mahvi, A. H. 2009 Application of ultrasonic technology for water and wastewater treatment. *Iranian Journal of Public Health* 38 (2), 1–17.
- Mawhinney, D. B., Vanderford, B. J. & Snyder, S. h. A. 2012 Transformation of 1H-benzotriazole by ozone in aqueous solution. *Environmental Science and Technology* 46 (13), 7102–7111.
- Méndez-Arriaga, F., Torres-Palma, R., Pétrier, C., Esplugas, S., Gimenez, J. & Pulgarín, C. 2008 Ultrasonic treatment of

- water contaminated with ibuprofen. *Water Research* **42** (16), 4243–4248.
- Naik, D. B. & Moorthy, P. N. 1995 Studies on the transient species formed in the pulse radiolysis of benzotriazole. *Radiation Physics and Chemistry* **46** (3), 353–357.
- Okitsu, K., Iwasaki, K., Yobiko, Y., Bandow, H., Nishimura, R. & Maeda, Y. 2005 Sonochemical degradation of azo dyes in aqueous solution: a new heterogeneous kinetics model taking into account the local concentration of OH radicals and azo dyes. *Ultrasonics Sonochemistry* **12** (4), 255–262.
- Pétrier, C., Combet, E. & Mason, T. 2007 Oxygen-induced concurrent ultrasonic degradation of volatile and non-volatile aromatic compounds. *Ultrasonic Sonochemistry* **14** (2), 117–121.
- Reemtsma, T. h., Mieke, U., Duennbier, U. & Jekel, M. 2010 Polar pollutants in municipal wastewater and the water cycle: occurrence and removal of benzotriazoles. *Water Research* **44** (2), 596–604.
- Serpone, N., Terzian, R., Hidaka, H. & Pelizzetti, E. 1994 Ultrasonic induced dehalogenation and oxidation of 2-, 3- and 4-CP in air-equilibrated aqueous media, similarities with irradiated semiconductor particles. *Journal of Physical Chemistry* **98**, 2634–2640.
- Tai, C., Peng, J., Liu, J., Jiang, G. & Zou, H. 2004 Determination of hydroxyl radicals in advanced oxidation processes with dimethyl sulfoxide trapping and liquid chromatography. *Analytica Chimica Acta* **527** (1), 73–80.
- Tangtian, H., Bo, L., Wenhua, L., Shin, P. K. & Wu, R. S. 2012 Estrogenic potential of benzotriazole on marine medaka (*Oryzias melastigma*). *Ecotoxicology and Environmental Safety* **80**, 327–332.
- Vel Leitner, N. K. & Roshani, B. 2010 Kinetic of benzotriazole oxidation by ozone and hydroxyl radical. *Water Research* **44** (6), 2058–2066.
- Weavers, L. K., Ling, F. H. & Hoffmann, M. R. 1998 Aromatic compound degradation in water using a combination of sonolysis and ozonolysis. *Environmental Science Technology* **32** (18), 2727–2733.
- Xu, J., Li, L., Guo, C., Zhang, Y. & Wang, S. 2013 Removal of Benzotriazole from solution by BiOBr photocatalysis under simulated solar irradiation. *Chemical Engineering Journal* **221**, 230–237.

First received 20 December 2013; accepted in revised form 16 April 2014. Available online 30 April 2014

3. REMOCIÓN DE BENZOFENONA-3 EMPLEANDO ULTRASONIDO

Tal como se mencionó en los Capítulos 1 y 2 del presente documento, la Benzofenona-3 es uno de los filtros UV de mayor uso a nivel industrial en la manufactura de diferentes productos destinados al cuidado personal, pero su evidenciado efecto endocrino sobre diferentes organismos, genera la necesidad de evaluar el posible uso de diferentes métodos para removerla de los diferentes cuerpos hídricos en los cuales ha sido detectada.

El uso del ultrasonido en la remoción de BP3 presente en soluciones acuosas fue analizado, teniendo en consideración el efecto de la concentración inicial del sustrato, la potencia aplicada, la presencia de gases disueltos, diferentes aniones y agentes scavenger (alcoholes). Los resultados obtenidos indican que el medio ácido favorece la remoción del contaminante. Así mismo, un aumento en la potencia energética promueve una mayor generación de radicales $\text{OH}\cdot$ y por ende una mayor remoción del compuesto, el cual al ser poco volátil e hidrofóbico puede ser atacado por las especies oxidantes en la zona interfacial líquido-burbuja. Adicionalmente, la presencia de O_2 , O_3 y aniones bicarbonato incrementa la velocidad de degradación de BP3, mientras, la presencia de nitratos, cloruros, N_2 y alcoholes la disminuye.

La información referente al desarrollo de esta parte de la investigación junto con un análisis más detallado de los resultados obtenidos fueron consignados en el artículo científico "*Application of ultrasound for degradation of Benzophenone-3 in aqueous solutions*" publicado en el año 2016 en la revista **International Journal of Environmental Science and Technology**.



Application of ultrasound for degradation of benzophenone-3 in aqueous solutions

H. Zúñiga-Benítez¹ · J. Soltan² · G. A. Peñuela¹

Received: 18 February 2014/Revised: 1 May 2015/Accepted: 4 July 2015/Published online: 4 August 2015
© Islamic Azad University (IAU) 2015

Abstract This paper reports the results of an experimental work on sonochemical degradation of benzophenone-3 (BP3), one of the most commonly used ultraviolet (UV) filters whose disruptive effect on the endocrine system of various living beings has been demonstrated. Ultrasound irradiation is a promising advanced oxidation technology that has received considerable interest as an alternative for degradation of persistent organic pollutants through hydroxyl free radicals that are generated from the cavitation bubbles implosion. Taking into account the potential risk due to the presence of BP3 in the environment and its possible removal using ultrasound, the effect of operating parameters such as ultrasonic applied power, pollutant initial concentration, pH, the presence of gases (including ozone), inorganic anions and alcohols on the substrate removal was investigated. During sonochemical treatment, a higher pollutant degradation rate was achieved by increasing the power in a range of 40.2–80.1 W. Likewise, at lower benzophenone-3 initial concentrations, higher extents of degradation were observed, which could be explained by a heterogeneous kinetics model. Acidic pH enhanced the pollutant initial degradation by 21 %. Oxygen, ozone and bicarbonate ions affected positively the benzophenone-3 removal, while nitrogen, nitrate and chloride anions inhibited it. Measurements of concentration

of hydroxyl free radicals indicated that by promoting OH radical formation, the pollutant elimination rate can be increased.

Keywords Advanced oxidation process · Benzophenone-3 · Hydroxyl radicals · Sonochemical degradation · Water treatment

Introduction

UV-absorbing chemicals (UV filters) are a diverse group of chemical additives included in a wide variety of everyday products (Gago-Ferrero et al. 2012). Benzophenone-3 (2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, BP3) is one of the most commonly used UV filters. It is employed as sunlight filter in cosmetics, sunbathing lotions, beauty creams, shampoos and other cosmetic formulations, to protect either the skin or other formulation components from the effects of sunlight exposure. This wide range of application is due to the fact that BP3 can absorb, with limited phototransformation, sunlight in the UVA and UVB regions. Likewise, BP3 is not only used in sunscreens and personal care products but also employed to photostabilize packaging materials (food packaging), to prevent polymers photochemical degradation, in the treatment of photodermatitis, and in domestic and industrial commodities or vehicle maintenance products (Gago-Ferrero et al. 2013; Vione et al. 2013).

Contamination of the aquatic environment with UV filters, including benzophenone-3, may occur through two input pathways: directly via wash-off from skin and clothes, or indirectly via wastewater treatment plants (rubbed off by towels, washed off during showering, or from renal excretion after percutaneous or oral uptake) (Balmer et al. 2005; Fent et al. 2010a; Li et al. 2007). BP-3

✉ J. Soltan
j.soltan@usask.ca

¹ Grupo GDCON, Facultad de Ingeniería, Sede de Investigación Universitaria (SIU), Universidad de Antioquia, Calle 70 No 52-21, Medellín, Colombia

² Department of Chemical and Biological Engineering, University of Saskatchewan, 57 Campus Drive, Saskatoon, SK S7N 5A9, Canada

has been detected in different aquatic systems (wastewater, lakes, rivers and coastal areas), and there are indications that it can accumulate in fish (Blüthgen et al. 2012; Fent et al. 2010b).

Additionally, benzophenone-3 has shown estrogen-like activity demonstrated by in vitro and in vivo assays (Gago-Ferrero et al. 2013). Dermal and oral administration of BP3 to rats and mice has shown alterations in liver, kidney and reproductive organs (Garcia et al. 2011). Likewise, the exposure to elevated levels of benzophenone-type UV filter compounds may be associated with some estrogen-dependent diseases (Gago-Ferrero et al. 2013), and a recent study showed that low concentration of BP3 leads to alteration of genes involved in steroidogenesis and hormonal pathways in zebrafish (Blüthgen et al. 2012). All these reports demonstrate the disruptive effect of BP3 on the endocrine system of different living organisms and demonstrate the need for finding methods for its removal.

Ozonation, peroxone oxidation, photo and fungal degradation, and oxidation with ferrate (VI) have been some of the techniques employed by different groups to remove BP3 (Gago-Ferrero et al. 2012, 2013; Yang and Ying 2013). However, the effectiveness of ultrasound irradiation (US) on the BP3 removal has not been explored. US is a novel advanced oxidation technology whose application for degrading persistent organic pollutants has received considerable interest (Chiha et al. 2011; Dailianis et al. 2014; Mahvi 2009; Méndez-Arriaga et al. 2008). The propagation of ultrasound through a liquid leads to the acoustic cavitation phenomenon in which bubbles are generated from existing gas nuclei in liquids (Chiha et al. 2011; Siddique et al. 2014). The bubbles form, grow and collapse through compression and rarefaction cycles (Mahvi 2009). During the collapse of bubbles, temperature and pressure can reach extreme values (around 5000 K and hundreds of atmospheres) in a very short period of time (Chiha et al. 2011; Mahvi 2009; Méndez-Arriaga et al. 2008). Under these conditions, different reactive species can be generated. For example, in aqueous systems, reactive hydroxyl free radicals and hydrogen are formed from the thermal dissociation of water vapor (Eq. 1) and reactions of oxygen gas (Eqs. 2–5) (Chiha et al. 2011).



According to hot spot theory, sonochemical reactions can occur in three different regions: (1) the interior of the

collapsing bubbles, (2) the bubble–liquid interfacial region where the hydroxyl free radical reactions are predominant and (3) the bulk of the solution (Chiha et al. 2010, 2011; Henglein 1987). When the sonolysis is conducted in the presence of organic species, a number of chemical processes can occur, depending on the physical and chemical nature of the solute. A volatile and hydrophobic pollutant most probably will be pyrolyzed inside the bubble of cavitation, while a nonvolatile and hydrophilic compound will be oxidized by the radicals in the interface or the bulk solution (Chiha et al. 2010; Hoffmann et al. 1996).

Taking into account the potential risk due to the presence of BP3 in the environment and its possible removal using ultrasound, the aim of this study was to evaluate the degradation of benzophenone-3 by ultrasonic treatment and investigate the effect of operating conditions such as pH, pollutant initial concentration, applied power and the presence of dissolved gases (oxygen, nitrogen and ozone), anions and hydroxyl radical scavengers (alcohols) in the solution. This research project was carried out in April–September, 2013, in the Department of Chemical and Biological Engineering of the University of Saskatchewan (Saskatoon, Canada).

Materials and methods

Benzophenone-3 containing more than 98 % pure compound was purchased from Alfa Aesar (Ward Hill-MA, USA) and used as received. All solutions were prepared using Milli-Q water (18.2 M Ω cm) (Milli-Q Integral system—Millipore, Darmstadt, Germany). Ultrahigh-purity (UHP)-grade oxygen, nitrogen and air were supplied by Praxair (Mississauga, Ontario, Canada). Ozone was produced from pure oxygen using a laboratory ozone generator (Azco Industries LTD VMUS-4S, Langley, BC, Canada). HPLC-grade methanol and acetonitrile were supplied by Sigma-Aldrich (Oakville, Ontario, Canada). The pH adjustment was carried out with concentrated solutions of sodium hydroxide and nitric acid (Alfa Aesar, Ward Hill, MA, USA). Sodium bicarbonate, potassium nitrate and chloride (Sigma-Aldrich, Oakville, Ontario, Canada) were used to evaluate the effect of the presence of anions in the solution.

An Ultrasonic VCX-500 (Sonics and Materials, Church Hill Road, Newtown, CT, USA) was used as ultrasound generator. Ultrasonic waves (20 kHz) were emitted from the probe (tip diameter: 13 mm, length: 136 mm, material: titanium alloy) which was completely immersed in the solution (ultrasonic probe and horn system). Experiments were conducted in a cylindrical glass reactor. The

temperature of the solution was monitored using a thermocouple inside the reaction medium and was maintained at 25 ± 2 °C using a cooling water bath. The amplitude of vibrations at the probe tip was controlled at four different levels (40, 50, 60 and 65 %). In each sonication, run 200 mL of solution was processed. In the ozonation and ozone + ultrasound experiments, samples were quenched using a sodium thiosulfate solution. All the runs were conducted in triplicate. The standard deviations and coefficients of variation of the data were below 5 %.

Samples of 1 mL were withdrawn at different time intervals. Benzophenone-3 concentration was determined using an Agilent Technologies 1100 (Santa Clara, CA, USA) high-performance liquid chromatography (HPLC) system, with a Nova-Pak C-18 column (150 mm × 4.6 mm) (Milford, MA, USA) and a diode array detector set at 287 nm. An isocratic flow (1 mL min⁻¹) of acetonitrile and Milli-Q water (70:30, v/v) was the mobile phase. The column temperature and injection volume were 30 °C and 100 μL, respectively. Dissolved organic carbon (DOC) content was determined using a Shimadzu TOC-L CPH/CPN instrument (Canby, OR, USA). The ·OH radical concentration was measured indirectly using dimethyl sulfoxide (DMSO, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) as a capture agent to produce formaldehyde. The formaldehyde was treated with 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) to produce formaldehyde-2,4-dinitrophenylhydrazone, which was quantified using HPLC with an Eclipse Plus C-18 column (150 mm × 4.6 mm) (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) and a mixture of acetonitrile and Milli-Q water (45:55, v/v) as mobile phase.

Results and discussion

Effect of applied ultrasonic power

Two of the most important parameters in application of ultrasonic treatment in the removal of organic pollutants are the power and frequency employed (Méndez-Arriaga et al. 2008). Thus, four amplitudes of vibration at the probe tip were selected resulting in nominal ultrasonic powers of 40.2, 55.9, 73.8 and 80.1 W.

Ultrasonic energy dissipated in the reactor was estimated using the calorimetric method and Eq. 6 (Mason et al. 1992),

$$\text{Power} = \left(\frac{dT}{dt}\right) \times C_p \times M \quad (6)$$

where C_p is the heat capacity of the solvent (J Kg⁻¹ K⁻¹), M is the mass of solvent used (Kg) and dT/dt is the variation of the temperature with time. For each system under

study, the initial temperature rise (T) was recorded against time (t) at different time intervals. Control experiments indicated that approximately 60 % of the power is transmitted to the solution and the rest is lost mainly in the form of heat.

The effect of input power on the benzophenone-3 sonolytic treatment is shown in Fig. 1. These results indicate that by increasing the power, the extent of degradation of BP3 increases. After 60 min of sonolytic irradiation, a 91.4 % decrease in the pollutant concentration was achieved with the highest power, which represents an improvement of 47.6 % over the minimal power applied. Likewise, in terms of initial degradation rate, calculated as $\Delta C/\Delta t$, it can be noted (data depicted in Fig. 2) that with increasing power from 40.2 to 80.1 W, the initial degradation rate increased, reaching a maximum value around 0.5 μM min⁻¹ for 80.1 W of applied power.

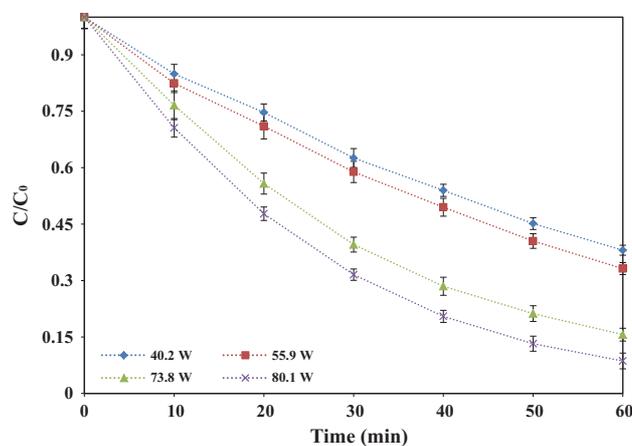


Fig. 1 Effect of the ultrasonic applied power on BP3 degradation [frequency: 20 kHz, temperature: 25 ± 2 °C, pollutant initial concentration: 3.9 mg/L, pH: natural (6.5)]

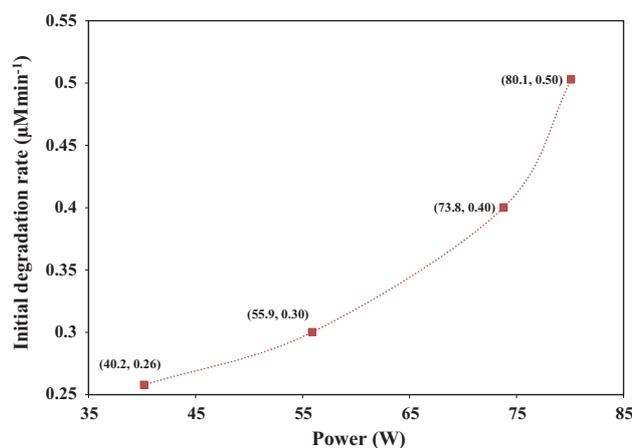
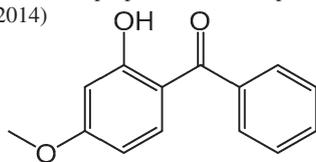


Fig. 2 Effect of the ultrasonic applied power on BP3 initial degradation rate [frequency: 20 kHz, temperature: 25 ± 2 °C, pollutant initial concentration: 3.9 mg/L, pH: natural (6.5)]

Table 1 Physicochemical properties of benzophenone-3 (SRC PhysProp database, 2014)



Molecular weight (g/gmole)	228.25
Water solubility (mg L ⁻¹), 25 °C	68.56
Henry's law constant (atm. m ³ mol ⁻¹), 25 °C	1.50 × 10 ⁻⁸
Octanol/water partition coefficient (Log K _{OW})	3.79

Table 1 shows the structural formula and some of the physicochemical properties of BP3, respectively. This compound cannot be degraded by pyrolysis inside the cavitation bubble, since its estimated Henry's law constant is 1.5 × 10⁻⁸ atm. m³ mol⁻¹ suggesting a low volatility. Additionally, due to its low solubility in water and high octanol/water partition coefficient, BP3 is most probably present at the interface of bubble and solution bulk. Thus, the ·OH free radicals generated by ultrasound may be the main species responsible for the substrate degradation.

The number of active cavitation bubbles generated by ultrasound increases with the increase in the irradiation power, leading to an increase in the amount of hydroxyl free radicals formed due to a more violent cavitation bubble collapse. A high ultrasound power would increase the acoustic amplitude, varying the collapse time, temperature and pressure (Chiha et al. 2011; Emery et al. 2005; Gao et al. 2013; Lim et al. 2007). The concentration of ·OH radicals was determined based on the methods described by Tai et al. (2004) and Ji et al. (2012). Profile of variation of ·OH radicals as a function of time for different power levels is shown in Fig. 3. An increase in the applied ultrasonic power increases the amount of radicals in the solution. Therefore, increase in the number of radicals can be responsible for the enhancement in the pollutant degradation rates with respect to the applied power and the irradiation time.

Effect of pollutant initial concentration

The effect of pollutant initial concentration on the benzophenone-3 degradation was evaluated. For an initial concentration range of 1.5–4.5 mg/L (6.6–19.7 μmol L⁻¹), different experiments were conducted to determine BP3 initial degradation rate and the extent of removal. Results indicated that the removal of BP3 decreased from 90.8 to 61.1 % with increasing in the initial concentration. However, as shown in Fig. 4, the initial degradation rate increased with increase in the initial concentration. A linear relationship was not observed, as expected, for a first-order

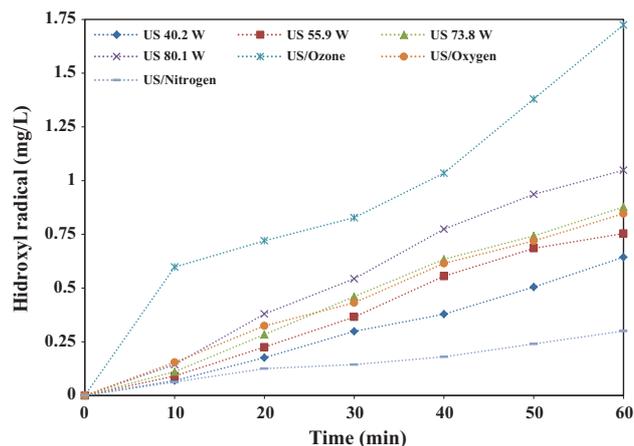


Fig. 3 Effect of different input power levels and gases presence on Hydroxyl free radicals content [frequency: 20 kHz, temperature: 25 ± 2 °C, pollutant initial concentration: 3.9 mg/L, pH: natural (6.5), power: 55.9 W]

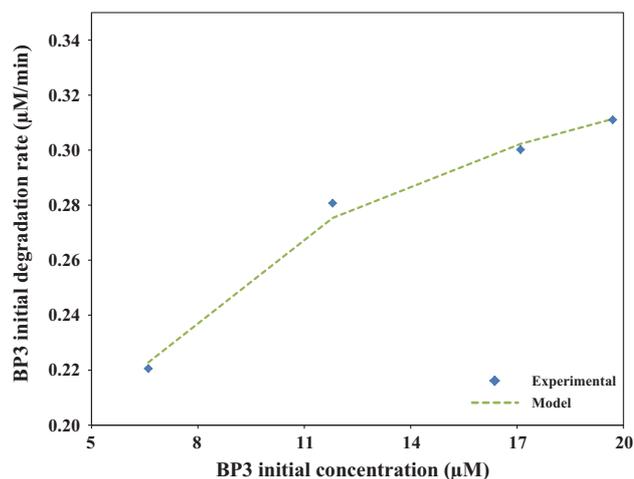


Fig. 4 Initial degradation rate as function of the initial concentration of BP3 and comparison with model prediction [frequency: 20 kHz, temperature: 25 ± 2 °C, power: 55.9 W, pH: natural (6.5)]

kinetic law. These findings are consistent with the results that a number of research groups have reported for the sonochemical degradation of other organic substances, indicating that the sonochemical degradation does not obey a first-order kinetics (Chiha et al. 2010, 2011; Méndez-Arriaga et al. 2008; Torres-Palma et al. 2008). With the objective of describing the reaction mechanism occurring in the interfacial region of cavitation bubbles in the sonochemical degradation, a heterogeneous kinetics model developed by Okitsu et al. (2005) was used. This model indicates that when pollutant molecules are degraded in the interfacial region of cavitation, the degradation rate can be expressed as Eq. 7,

$$r = \frac{kKC}{1 + KC} \quad (7)$$

where r is the initial degradation rate ($\mu\text{M min}^{-1}$), k is the pseudo-rate constant ($\mu\text{M min}^{-1}$), C is the pollutant initial concentration (μM) and K is the equilibrium adsorption constant of BP3 toward the effective reaction sites prior to bubble collapse (μM^{-1}).

Considering the above, the sonolytic degradation data were analyzed by nonlinear curve fitting method using Origin 9.0 software, to fit the kinetic model. A superposition of experimental results and the calculated points are presented in Fig. 4. The values of the model parameters are $0.3893 \mu\text{M min}^{-1}$ and $0.2041 \mu\text{M}$ for the pseudo-rate constant (k) and the equilibrium adsorption constant (K), respectively. Additionally, the value of the coefficient of determination (R^2) was 0.9872, indicating an excellent fit of the experimental data with the model. These results imply that the heterogeneous kinetic model describes adequately the BP3 sonochemical degradation, indicating that degradation occurs mainly at the interfacial region of cavitation bubbles by hydroxyl free radicals attack. So, the profile in Fig. 4 shows that at the interfacial region the radical concentration is high and the OH^\cdot recombination would be the dominant process (Chiha et al. 2011; Gao et al. 2013). However, when the BP3 initial concentration increases, the fraction of hydroxyl free radical that reacts with the substrate and the degradation rate increases.

Effect of initial pH

The effect of solution initial pH on the sonolytic degradation of BP3 was studied. Concentrated solutions of sodium hydroxide and nitric acid were used to adjust pH of the solution. The pK_a value of benzophenone-3 is 8.06 (Gago-Ferrero et al. 2013). Above this value, ionic BP3 is the predominant specie, and at lower values, BP3 is mainly found in its molecular form. In order to evaluate the effectiveness of ultrasonic treatment on different BP3 forms (ionic and neutral), experiments were carried out at pH 2 and 10 as extreme values and pH 6.5 corresponding to the initial natural pH of the solution. The effect of solution pH on the benzophenone-3 sonochemical degradation is depicted in Fig. 5. It may be observed from this figure that the decrease in BP3 concentration was faster and higher under acid media. This fact can be attributed to the effect of pH on the benzophenone-3 ionization. The ionic fraction of BP3 at the evaluated pH value can be calculated using Eq. 8 (Chiha et al. 2011),

$$\varphi_{\text{ions}} = \frac{1}{1 + 10^{(\text{pK}_a - \text{pH})}} \quad (8)$$

BP3 is a nonvolatile compound with a low solubility in water, and as mentioned previously, the region of

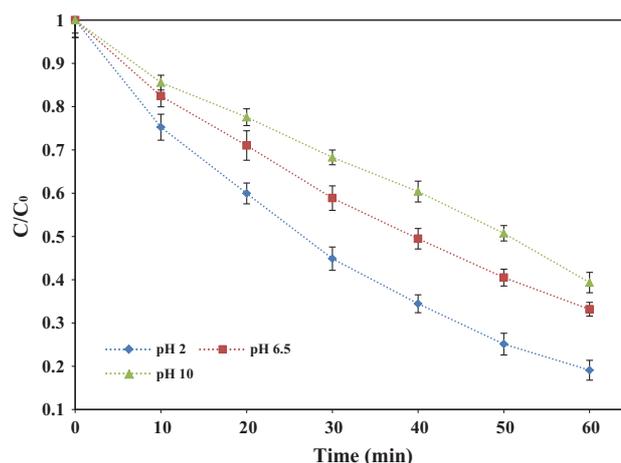


Fig. 5 Effect of the initial pH on the BP3 degradation (frequency: 20 kHz, temperature: $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, pollutant initial concentration: 3.9 mg/L, power: 55.9 W)

degradation would be at the exterior of the cavitation bubbles, mainly in the interfacial region. The reaction between the free radicals generated by ultrasonic treatment and the pollutant would be enhanced if its hydrophobicity is favoured. According to Eq. 8, BP3 has a high hydrophobic character at pH 2 and 6.5 because it is mainly in its molecular form (ionic fraction 8.71×10^{-5} and 2.68 %, respectively). Under this condition, the pollutant will be accumulated in the interface of the cavitation bubbles, where the concentration of OH^\cdot free radicals is higher, generating a faster degradation of the compound. In contrast, at pH 10 benzophenone-3 is almost completely in anionic form ($\varphi_{\text{ions}} \sim 0.99$) due to the deprotonation of the phenolic group, implying a higher hydrophilicity and solubility. Thus, the degradation would take place at both the interfacial and the bulk solution regions, limiting the pollutant extent of degradation since in the bulk solution the amount of radicals is low due to their low diffusion ($\sim 10 \%$ of the generated in the cavitation bubbles; Méndez-Arriaga et al. 2008).

Effects of different dissolved gases

The presence of dissolved gases in water can enhance or inhibit the process efficiency of sonochemical treatment of pollutants (Méndez-Arriaga et al. 2008). With the objective of evaluating the effects of the presence of dissolved gases on the BP3 ultrasonic degradation, O_3 , N_2 and O_2 were introduced into the solution.

Combined ultrasound/ozone degradation

The combination of ultrasound treatment and ozonation in the removal of organic pollutants has been evaluated by several authors. Results have shown that in combined

ultrasound/ozone treatments, ultrasound not only promotes ozone mass transfer to the liquid, but also ozone is decomposed thermolytically in the vapor phase of the cavitation bubbles, increasing the rate of formation of hydroxyl free radicals (Eqs. 9–10) (Ji et al. 2012; Weavers et al. 1998). Therefore, it is expected that in a combined treatment, the removal of organic compounds increases in comparison with application of each process separately.



In order to evaluate the effect of the presence of ozone on the ultrasonic treatment of benzophenone-3, experiments were conducted by introducing, O_3 (0.5 mL min^{-1}) into the reaction media. Figure 6 shows the comparison, in terms of variation in the concentration of BP3, corresponding to the combined use US/ O_3 and each process separately. It is evident that both ozonation and the combined use of ultrasound and O_3 increase the pollutant degradation under the studied conditions, attaining in both cases a 100 % removal. However, the degradation is faster in the combined process.

As previously mentioned, incorporating ozone in the system can promote the formation of OH^\cdot free radicals, which together with molecular ozone, would increase the BP3 degradation rate. The amount of radicals generated in the three cases (presented in Fig. 3) confirms that the number of radicals formed follows the order, $\text{US}/\text{O}_3 > \text{O}_3 > \text{US}$, and there is a synergy effect between ozone and ultrasound.

Presence of oxygen and nitrogen

N_2 and O_2 were introduced at the same flow rates (800 mL min^{-1}) into the solution, and results are shown in Fig. 6. It can be noted that the presence of oxygen

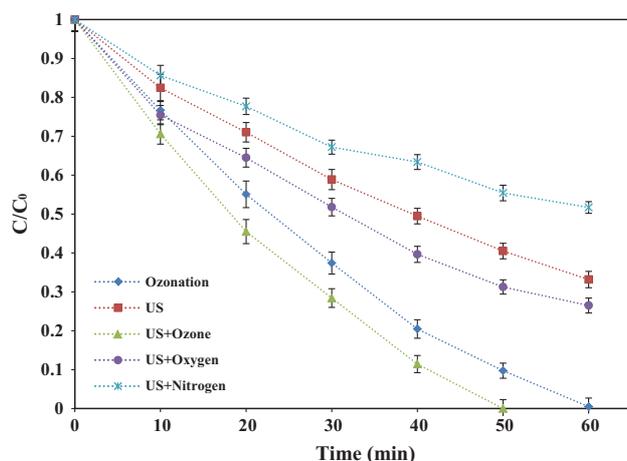


Fig. 6 Effect of different gases on the BP3 degradation rate [frequency: 20 kHz, temperature: $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, pollutant initial concentration: 3.9 mg/L , power: 55.9 W , pH: natural (6.5)]

increased the benzophenone-3 degradation, reaching in 60 min a 73.5 % pollutant removal, which is 6.7 % higher than the base treatment (without gas). In contrast, when N_2 is present in the solution, BP3 degradation is inhibited, reaching only 48.30 % removal. This can be due to the generation or scavenging of hydroxyl radicals which, as previously discussed, are responsible for degrading the benzophenone-3 in the interfacial region.

Under an O_2 atmosphere, additional hydroxyl radicals are generated by molecular oxygen dissociation inside the cavitation bubble (Eqs. 12–13) (Pétrier et al. 2007).



Due to the greater availability of these additional $\cdot\text{OH}$ radicals, BP3 can be oxidized faster.

On the other hand, the presence of N_2 can scavenge the free radicals and inhibit the pollutant degradation (Chiha et al. 2011; Wu et al. 1992) as shown in Eqs. 13–18 (Chiha et al. 2011).



The results of the experiments carried out to determine the amount of OH^\cdot (Fig. 3) indicated, as expected, that more radicals are formed in the presence of oxygen, while nitrogen reduces the amount of OH^\cdot .

Effect of chloride, nitrate and bicarbonate ions

Inorganic ions are present in industrial and natural waters, so their impact on the performance of water treatment processes needs to be investigated. TiO_2 photocatalysis, photo-Fenton and UV/O_3 are examples of advanced oxidation process whose performance is affected by the presence of sulfate, chloride, carbonate and bicarbonate ions (Guzman-Duque et al. 2011). In the case of sonochemical treatment, the effect of the presence of inorganic ions has not been clarified. Some reports indicate that sonochemical degradation processes in the presence of inorganic species can be enhanced, while others report that degradation rates are not significantly affected by inorganic ions (Pétrier et al. 2010). The influence of chloride, nitrate and bicarbonate ions in the sonochemical removal of BP3 was investigated. Figure 7 shows the variation of the benzophenone-3 concentration in 60 min of sonochemical

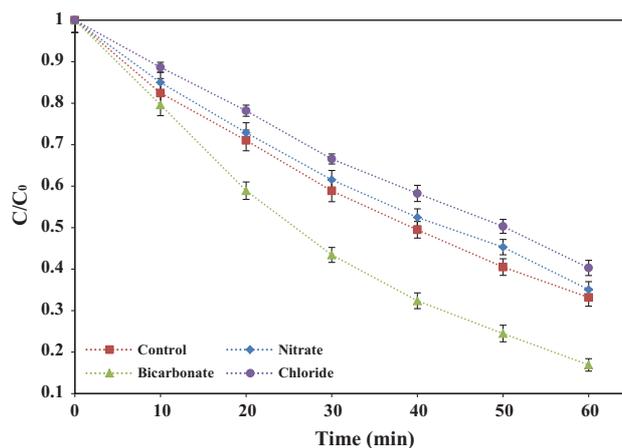


Fig. 7 Effect of the presence of different anions on the BP3 degradation rate [frequency: 20 kHz, temperature: 25 ± 2 °C, pollutant initial concentration: 3.9 mg/L, power: 55.9 W, pH: natural (6.5), anion concentration: 5 mmol/L]

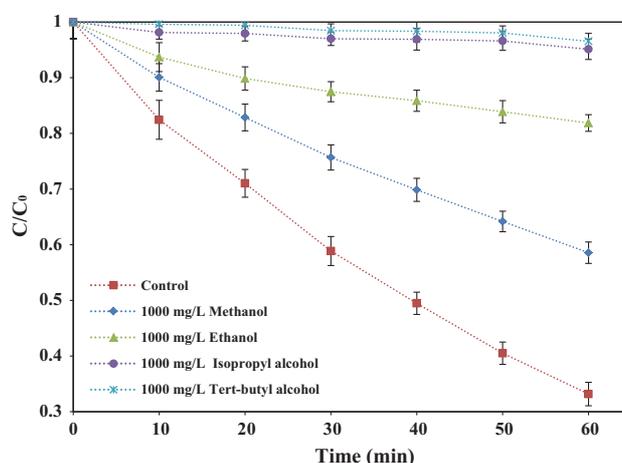
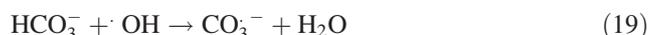


Fig. 8 Effects of different alcohols on the BP3 degradation (frequency: 20 kHz, temperature: 25 ± 2 °C, pollutant initial concentration: 10 mg/L, power: 55.9 W, pH: 6.5)

treatment. It can be noted that the presence of NO_3^- and Cl^- inhibited the pollutant removal, while HCO_3^- anions enhanced the BP3 degradation and the initial degradation rate.

In the presence of anions, two parameters can impact the ultrasonic degradation rate. One is the commonly called “salting out effect,” a phenomenon caused by ions in water, which pushes organic pollutants toward the bubble–bulk solution interface leading to accelerated degradation (Gao et al. 2013; Pétrier et al. 2010). Likewise, there are some anions that can react rapidly with reactive oxygen species produced, and compete with the contaminant for the oxidizing agents (Gao et al. 2013). In the case of bicarbonate, it reacts with OH^\cdot radicals to produce the carbonate radical (Eq. 19) (Gao et al. 2013; Guzman-Duque et al. 2011), which, unlike

the hydroxyl radicals, can migrate to the bulk solution and promote the pollutant degradation.



Although $\text{CO}_3^{\cdot-}$ radical is less reactive than hydroxyl radical (Gao et al. 2013), it can attack BP3 molecules in the solution whereas NO_3^- and Cl^- have a scavenging effect that reduce the degradation rate.

Effects of hydroxyl radical scavengers (alcohols)

Alcohols and other organic species of low molecular weight (four and less carbon atoms) can act as quenchers in reactions with $\cdot\text{OH}$ radicals (Behnajady et al. 2008). Therefore, the effect of the presence of four alcohols: methanol, ethanol,

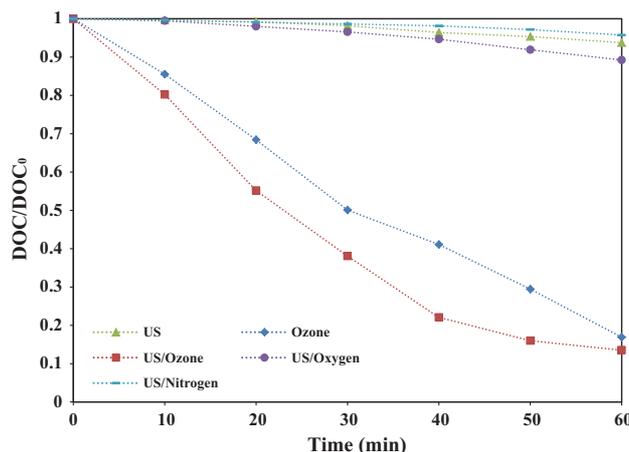


Fig. 9 Variation on DOC/DOC₀ ratio during BP3 degradation [frequency: 20 kHz, temperature: 25 ± 2 °C, pollutant initial concentration: 3.9 mg/L, power: 55.9 W, pH: natural (6.5)]

isopropyl alcohol and tert-butyl alcohol in the sonolytic degradation of BP3 was investigated. Experimental results are depicted in Fig. 8, indicating that all of the four alcohols inhibit the extent of degradation of benzophenone-3. This confirms that hydroxyl free radicals are the main oxidizing agents that are consumed by alcohols. It can be noted that as the alcohol carbon number increases the inhibiting effect also increases. This can be attributed to the possible reaction of hydroxyl free radicals with hydrogens bonded to carbon in alcohol molecules (Behnajady et al. 2008). Likewise, this scavenging activity order was in agreement with the order of alcohols specific heat capacities, which has been reported by other authors, who attributed it to the fact that large specific heat capacities would reduce the maximum size of micro-bubble and the interfacial temperatures achieved from bubble collapse, resulting in generation of fewer ·OH radicals (Gao et al. 2013).

Mineralization of BP3

The dissolved organic carbon (DOC) analysis of the reaction medium (Fig. 9) indicated that although the extent of benzophenone-3 degradation in all cases studied (without inhibitors and gases) is more than 60 %, the decrease in DOC is <10 %. This suggests that BP3 is mostly transformed into organic by products with lower volatility and higher hydrophilicity, which migrate to the bulk solution, where the concentration of radicals is much lower than the interface. Recently, Gago-Ferrero et al. (2013) reported a study on the ozonation and peroxone oxidation of BP3, in which the identified degradation products were hydroxylated derivatives formed by a non-specific attack of hydroxyl radicals at different moieties of the solute molecule. A similar range of products can be generated through

ultrasonic treatment. In the presence of gases, it can be noted that O₃ enhances the removal of organic compounds present in the solution. This fact can be due to the presence of molecular ozone which would oxidize byproducts that because of their solubility and volatility could not be attacked by the hydroxyl radicals generated by ultrasound or pyrolyzed inside the cavitation bubbles. Under O₂ and N₂ atmospheres, there is no significant change in DOC concentration.

Conclusion

This study shows how hydroxyl free radicals formed from the cavitation bubbles collapse were responsible for removing benzophenone-3 (BP3), one of the most used UV filters and endocrine disrupting compounds. The results indicate that the ultrasonic applied power, solution pH, the presence of some gases, ions and alcohols can play an important role in terms of enhancement/inhibition of pollutant removal.

Increasing the applied power between 40.2 and 80.1 W increased the initial degradation rate of BP3, getting with the higher power an extent of the degradation equivalent to 91.37 %. Likewise, the excellent fit between the experimental data and the model developed by Okitsu et al. indicated that the pollutant is degraded mainly in the interface bubble–bulk solution region.

The acidic medium enhanced the degradation due to the increased hydrophobicity of the compound. In this regard, at a natural pH (6.5) a 66.83 % removal was achieved, but at a pH 2 removal was 80.91 %. The presence of bicarbonate anions, oxygen and ozone increased the BP3

removal, since they can contribute to the generation of more hydroxyl free radicals, in the specific case of O₃, molecular ozone also could oxidize the substrate, while nitrate and chloride anions, nitrogen and alcohols are inhibiting species.

On the other hand, ultrasound alone does not seem to cause a significant reduction in dissolved organic carbon; however, in combination with ozonation, more than 80 % DOC reduction can be achieved.

In general, the research findings indicate that ultrasound is a potentially effective method for BP3 removal in water, offering a new option for wastewater treatment.

Acknowledgments The authors want to thank the Canadian Bureau for International Education (CBIE) and its Emerging Leaders in the Americas Program, the Colombian Administrative Department of Science, Technology and Innovation (COLCIENCIAS), the University of Saskatchewan and the “Fondo de Sostenibilidad 2014-2015” of the University of Antioquia Research Vice-rectory for the support of this work and travel of Mr. ZB to Canada.

References

- Balmer M, Buser H, Müller M, Poiger T (2005) Occurrence of some organic UV filters in wastewater, in surface waters, and in fish from swiss lakes. *Environ Sci Technol* 39(4):953–962
- Behnajady MA, Mordishahla N, Shokri N, Vadhi B (2008) Effect of operational parameters on degradation of Malachite Green by ultrasonic irradiation. *Ultrason Sonochem* 15(6):1009–1014
- Blüthgen N, Zucchi S, Fent K (2012) Effects of the UV filter benzophenone-3 (oxybenzone) at low concentrations in zebrafish (*Danio rerio*). *Toxicol Appl Pharmacol* 263(2):184–194
- Chiha M, Merouani S, Hamadaoui O, Baup S, Gondrexon N, Pétrier C (2010) Modeling of ultrasonic degradation of non-volatile organic compounds by Langmuir-type kinetics. *Ultrason Sonochem* 17(5):773–782
- Chiha M, Hamadaoui O, Baup S, Gondrexon N (2011) Sonolytic degradation of endocrine disrupting chemical 4-cumylphenol in water. *Ultrason Sonochem* 18(5):943–950
- Dailianis S, Tsarpali V, Melas K, Karapanagioti HK, Manariotis ID (2014) Aqueous phenanthrene toxicity after high-frequency ultrasound degradation. *Aquat Toxicol* 147:32–40
- Emery R, Papadaki M, Freitas dos Santos LM, Mantzavinos D (2005) Extent of sonochemical degradation and charge of toxicity of a pharmaceutical precursor (triphenylphosphine oxide) in water as a function of treatment conditions. *Environ Int* 31(2):207–211
- Fent K, Zenker A, Rapp M (2010a) Widespread occurrence of estrogenic UV-filters in aquatic ecosystems in Switzerland. *Environ Pollut* 158(5):1817–1824
- Fent K, Kunz P, Zenker A, Rapp M (2010b) A tentative environmental risk assessment of the UV-filters 3-(4-methylbenzylidene-camphor), 2-ethyl-hexyl-4-trimethoxycinnamate, benzophenone-3, benzophenone-4 and 3-benzylidene camphor. *Mar Environ Res* 69:S4–S6
- Gago-Ferrero P, Badia-Fabregat M, Olivares A, Piña B, Blánquez P, Vicent T, Caminal G, Díaz-Cruz MS, Barceló D (2012) Evaluation of fungal- and photo-degradation as potential treatments for the removal of sunscreens BP3 and BP1. *Sci Total Environ* 427–428:355–363
- Gago-Ferrero P, Demeestere K, Díaz-Cruz MS, Barceló D (2013) Ozonation and peroxone oxidation of benzophenone-3 in water: effect of operational parameters and identification of intermediate products. *Sci Total Environ* 443:209–217
- Gao Y, Gao N, Deng Y, Gu J, Gu Y, Zhang D (2013) Factor affecting sonolytic degradation of sulfamethazine in water. *Ultrason Sonochem* 20(6):1401–1407
- Garcia H, Hoffman C, Kinney K, Lawler D (2011) Laccase-catalyzed oxidation of oxybenzone in municipal wastewater primary effluent. *Water Res* 45(5):1921–1932
- Guzman-Duque F, Pétrier C, Pulgarín C, Peñuela G, Torres-Palma R (2011) Effects of sonochemical parameters and inorganic ions during the sonochemical degradation of crystal violet in water. *Ultrason Sonochem* 18(1):440–446
- Henglein A (1987) Sonochemistry: historical developments and modern aspects. *Ultrasonics* 25(1):7–16
- Hoffmann MR, Hua I, Höchemer R (1996) Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water. *Ultrason Sonochem* 3(3):S163–S172
- Ji G, Zhang B, Wu Y (2012) Combined ultrasound/ozone degradation of carbazole in APG1214 surfactant solution. *J Hazard Mater* 225–226:1–7
- Li W, Ma Y, Guo Ch, Hu W, Liu K, Wang Y, Zhu T (2007) Occurrence and behavior of four of the most used sunscreen UV filters in a wastewater reclamation plant. *Water Res* 41(15):3506–3512
- Lim MH, Kim SH, Kim YU, Khim J (2007) Sonolysis of chlorinated compounds in aqueous solution. *Ultrason Sonochem* 14(2):93–98
- Mahvi AH (2009) Application of ultrasonic technology for water and wastewater treatment. *Iran J Public Health* 38(2):1–17
- Mason TJ, Lorimer JP, Bates DM (1992) Quantifying sonochemistry: casting some light on a ‘black art’. *Ultrasonics* 30(1):40–42
- Méndez-Arriaga F, Torres-Palma R, Pétrier C, Esplugas S, Gimenez J, Pulgarín C (2008) Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen. *Water Res* 42(16):4243–4248
- Okitsu K, Iwasaki Y, Yobiko Y, Bandow H, Nishimura Y, Maeda Y (2005) Sonochemical degradation of azo dyes in aqueous solution: a new heterogeneous kinetics model taking into account the local concentration of OH radicals and azo dyes. *Ultrason Sonochem* 12(4):255–262
- Pétrier C, Combet E, Mason T (2007) Oxygen-induced concurrent ultrasonic degradation of volatile and non-volatile aromatic compounds. *Ultrason Sonochem* 14(2):117–121
- Pétrier C, Torres-Palma R, Combet E, Sarantakos G, Baup S, Pulgarín C (2010) Enhanced sonochemical degradation of bisphenol-A by bicarbonate ions. *Ultrason Sonochem* 17(1):111–115
- Siddique M, Farooq R, Price GJ (2014) Synergistic effects of combining ultrasound with the Fenton process in the degradation of Reactive Blue 19. *Ultrason Sonochem* 21(3):1206–1212
- Tai Ch, Peng J, Liu J, Jiang G, Zou H (2004) Determination of hydroxyl radicals in advanced oxidation processes with dimethyl sulfoxide trapping and liquid chromatography. *Anal Chim Acta* 527(1):73–80
- Torres-Palma R, Pétrier C, Combet E, Carrier M, Pulgarín C (2008) Ultrasonic cavitation applied to the treatment of bisphenol A. Effect of sonochemical parameters and analysis of BPA by-products. *Ultrason Sonochem* 14(4):605–611
- Vione D, Caringella R, De Laurentis E, Pazzi M, Mineiro C (2013) Phototransformation of the sunlight filter benzophenone-3 (2-



- hydroxy-4-methoxybenzophenone) under conditions relevant to surface waters. *Sci Total Environ* 463–464:243–251
- Weavers LK, Ling FH, Hoffmann MR (1998) Aromatic compound degradation in water using a combination of sonolysis and ozonolysis. *Environ Sci Technol* 32(18):2727–2733
- Wu JM, Huang HS, Livengood CD (1992) Ultrasonic destruction of chlorinated compounds in aqueous solution. *Environ Prog* 11(3):195–201
- Yang B, Ying G (2013) Oxidation of benzophenone-3 during water treatment with ferrate (VI). *Water Res* 47(7):2458–2466



REFERENCIAS

- [1] I. Quesada Peñate, Métodos no convencionales para el tratamiento de aguas contaminadas con productos farmacéuticos. Tesis presentada para optar al título de Doctor en Ciencias Técnicas. Instituto Nacional Politécnico de Toulouse-Escuela Nacional Superior de ingenieros en art, 2009.
- [2] M. Chiha, O. Hamdaoui, S. Baup, N. Gondrexon, Sonolytic degradation of endocrine disrupting chemical 4-cumylphenol in water., *Ultrason. Sonochem.* 18 (2011) 943–50. doi:10.1016/j.ultsonch.2010.12.014.
- [3] A.H. Mahvi, Application of Ultrasonic Technology for Water and Wastewater Treatment, Iran. *J. Public Health.* 38 (2009) 1–17.
- [4] F. Méndez-Arriaga, R. a Torres-Palma, C. Pétrier, S. Esplugas, J. Gimenez, C. Pulgarin, Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen., *Water Res.* 42 (2008) 4243–8. doi:10.1016/j.watres.2008.05.033.
- [5] S. Dailianis, V. Tsarpali, K. Melas, H.K. Karapanagioti, I.D. Manariotis, Aqueous phenanthrene toxicity after high-frequency ultrasound degradation., *Aquat. Toxicol.* 147 (2014) 32–40. doi:10.1016/j.aquatox.2013.12.006.
- [6] M. Siddique, R. Farooq, G.J. Price, Synergistic effects of combining ultrasound with the Fenton process in the degradation of Reactive Blue 19., *Ultrason. Sonochem.* 21 (2014) 1206–12. doi:10.1016/j.ultsonch.2013.12.016.
- [7] M. Chiha, S. Merouani, O. Hamdaoui, S. Baup, N. Gondrexon, C. Pétrier, Modeling of ultrasonic degradation of non-volatile organic compounds by Langmuir-type kinetics., *Ultrason. Sonochem.* 17 (2010) 773–82. doi:10.1016/j.ultsonch.2010.03.007.
- [8] E. Hart, A. J. Henglein, Free Radical and Free Atom Reactions in the Sonolysis of Aqueous Iodide and Formate Solutions, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 4342–4347.
- [9] H. Tangtian, L. Bo, L. Wenhua, P.K.S. Shin, R.S.S. Wu, Estrogenic potential of benzotriazole on marine medaka (*Oryzias melastigma*), *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 80 (2012) 327–32. doi:10.1016/j.ecoenv.2012.03.020.
- [10] M.K. Durjava, B. Kolar, L. Arnus, E. Papa, S. Kovarich, U. Sahlin, et al., Experimental assessment of the environmental fate and effects of triazoles and benzotriazole., *Altern. Lab. Anim.* 41 (2013) 65–75.

- [11] T. Reemtsma, U. Miehe, U. Duennbier, M. Jekel, Polar pollutants in municipal wastewater and the water cycle: occurrence and removal of benzotriazoles., *Water Res.* 44 (2010) 596–604. doi:10.1016/j.watres.2009.07.016.
- [12] D.B. Mawhinney, B.J. Vanderford, S. a Snyder, Transformation of 1H-benzotriazole by ozone in aqueous solution., *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 7102–11. doi:10.1021/es300338e.

